

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Mai 2002 (30.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/41826 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:

A61K

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): NANOSOLUTIONS GMBH [DE/DE]; Schnackenburgallee 149, 22525 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE01/04401

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. November 2001 (23.11.2001)

(72) Erfinder; und

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): CARUSO, Frank [AU/DE]; Golmer Fichten 32, 14476 Golm/Potsdam (DE). GITTINS, David [GB/GB]; 23 Carnsdale Road, Moreton CH46 9QS (GB).

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 58 544.2	24. November 2000 (24.11.2000)	DE
101 32 564.9	10. Juli 2001 (10.07.2001)	DE
101 36 583.7	27. Juli 2001 (27.07.2001)	DE

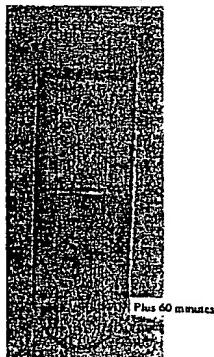
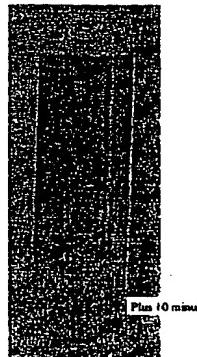
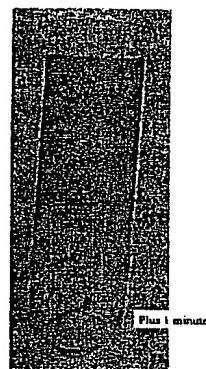
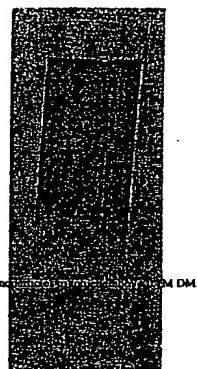
(74) Anwalt: REINHARDT, Thomas; Akazienweg 20, 34117 Kassel (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CA, CN, IL, JP, US.

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: PHASE TRANSFER OF NANOPARTICLES

(54) Bezeichnung: PHASENTHERAPIE VON NANOPARTIKELN



(57) Abstract: The invention relates to phase transfers of nanoparticles and to a catalysis using said nanoparticles. The aim of the invention is to facilitate a transfer of nanoparticles from an organic solution to an inorganic, especially, aqueous solution. To this end, a generically describable substance class, for example the commercially available 4-dimethylaminopyridine (DMAP), which is for example dissolved in water, is added to the organic solution in sufficient amounts. This measure has the effect that the nanoparticles are readily transferred in a one-step process from the organic phase (in each case in the top section) to the inorganic phase (in each case in the lower section) in the sample container.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Phasenübergänge von Nanopartikeln und die Katalyse mit Nanopartikeln. Ein Transferieren von Nanopartikeln aus einer organischen Lösung in eine anorganische, insbesondere eine wässrige Lösung, wird dadurch ermöglicht, dass eine generisch beschreibbare Stoffklasse, beispielsweise das kommerziell erwerbbare 4-Dimethylaminopyridin, im weiteren als DMAP abgekürzt, z.B. in wässriger Lösung befindlich, in die organische Lösung in ausreichender Menge zugefügt wird. Diese Massnahme wirkt dahingehend, dass die Nanopartikel ohne weiteres Zutun in einem 1-Schritt Prozess von der organischen Phase (jeweils oben) in die anorganische Phase (jeweils unten) im Probenbehälter übergehen.

**WO 02/41826 A2**



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("*Guidance Notes on Codes and Abbreviations*") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**Veröffentlicht:**

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

5

Phasentransfer von Nanopartikeln

## STAND DER TECHNIK

10

Die vorliegende Erfindung betrifft Phasenübergänge von Kolloiden, insbesondere von Nanopartikeln und die homogene sowie heterogene Katalyse mit Nanopartikeln.

15 Die weit verbreitete Verwendung von Kolloiden, und insbesondere sehr kleinen Kolloiden, nämlich Nanopartikeln in den Bereichen Biotechnologie, Nanotechnologie, Kolloid- und Oberflächenwissenschaften, in der Katalyse, der Elektronik, der Festkörperphysik und den Materialwissenschaften steht derzeit im  
20 Mittelpunkt von einschlägiger Forschung und Entwicklung. Der Begriff "Kolloid" wird im folgenden in synonymer Weise zu dem Begriff "Nanopartikel" verwendet, da die letzteren nur den Spezialfall sehr kleiner Kolloide bilden. Die vorliegende Erfindung lässt sich wenigstens anwenden auf Kolloide im  
25 Größenbereich zwischen 1000 Nanometern und 0,1 Nanometern. Die jeweiligen, spezifischen Anwendungsfälle für die Verwendung der Kolloide erfordern allerdings oft spezifische Größen, beispielsweise relativ kleine, wenn die Teilchen als Kolloid durch enge Düsen gespritzt werden sollen.

30

Organische, synthetische Herstellungsverfahren können in bekannter Weise Nanopartikel-Materialien von gewünschter Morphologie, Größe und Gestalt mit relativ hohen Konzentrationen herstellen, die für viele Anwendungen und für den Transport der  
35 Nanopartikel geeignet erscheinen.

- 2 -

Ein großer Anteil der Anwendungen dieser Partikel verlangt jedoch, daß sie in wässrigen Medien, also in wässriger Lösung, oder in Lösungen, die mit Wasser mischbar sind, also etwa Alkohole, vorliegen.

5

Eine Direktsynthese in Wasser führt jedoch nur zu geringen Konzentrationen der Nanopartikel, da diese sonst ausfallen.

Insbesondere weist eine solche Direktsynthese Probleme auf, die zum Einen auf dem Auftreten ionischer Wechselwirkungen beruhen.

- 10 Diese Probleme werden üblicherweise durch niedrige Reaktantenkonzentrationen, etwa  $5 \times 10^{-4}$ M, überwunden. Siehe J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, Diskuss. Faraday Society. 1951, SS. Zum Anderen kann es schwierig sein, die für die Synthese benötigten Stabilisierungsmittel später zu entfernen.
- 15 Demgegenüber lassen sich solche Partikel in organischen Lösungsmitteln bei relativ hohen Konzentrationen, bis zu 1M in Bezug auf das Edukt mit vorhersagbarer Größe und Gestalt herstellen. Dies ist beispielsweise offenbart in: M. Green, P. Obrian, Chem. Commun. 1999, 2235 oder in: M. P. Pileni, New J. Chem. 1998, 22, 693. Auch weisen diese Partikel gegenüber jenen, die in wässrigen Lösungen synthetisiert wurden eine verbesserte Monodispersität auf. Sie sind jedoch nicht mit Wasser mischbar, was ihre Anwendbarkeit einschränkt.
- 20 25 Gelöste Nanopartikel sind jedoch für viele Anwendungen notwendig, da sie in koagulierter Form neben der guten Applizierbarkeit viele von ihren positiven chemischen und physikalischen Eigenschaften verlieren.
- 30 Eine hohe Konzentration der Nanopartikel in der Lösung wird aus vielerlei Gründen je nach Anwendungsgebiet spezifisch bevorzugt. Ein genereller Vorteil einer hohen Konzentration besteht darin, daß die Lösung mit hoher Konzentration an Nanopartikeln nur ein geringes Transportgewicht aufweist im Vergleich zu einer Lösung
- 35 mit einer niedrigen Konzentration.

- 3 -

Aus dem oben genannten Zusammenhang ergibt sich die Möglichkeit, Kolloide oder Nanopartikel in organischem Lösungsmittel zu synthetisieren und anschließend in eine wässrige oder ähnlich brauchbare Lösung überzuführen. Dabei findet ein Phasentransfer 5 zwischen der organischen Ausgangslösung in eine im Wesentlichen anorganische Ziellösung, insbesondere eine wässrige Ziellösung statt. Ein solches Phasentransferverfahren ist für beide Richtungen offenbart in Liu, H., Toshima, N.: "Transferring Colloidal Metal Particles from an Organic To an Aqueous Medium 10 and vice versa by Ligand Coordination", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, Number 16, 1992, pp.1095 to 1096. Darin ist eine technische Lehre offenbart, bei der die Nanopartikel kovalent mit Natriumdiphenylphosphinbenzolsulfonat (DPPS), einem wasserlöslichen Phosphinliganden bedeckt werden. 15 Eine solche kovalente Bindung wird für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung als "irreversibel" bezeichnet, da sie nur schwer wieder aufzubrechen ist.

Dieser Vorgang der kovalenten Bindung verändert jedoch die 20 Chemie der Partikeloberfläche dauerhaft aufgrund der festen Bindung zwischen Liganden und Nanopartikel. Des Weiteren sind die Verwendungsmöglichkeiten für solche, mit DPPS bedeckten Nanopartikel nur gering, da die DPPS-Moleküle als Hüllschale für viele Anwendungen nicht gewünscht sind. Die DPPS Liganden lassen 25 sich jedoch nur mit großem Aufwand wieder von der Nanopartikeloberfläche entfernen. Außerdem ist die in dem 1-Schritt Phasenübergang mit guter Ausbeute erhältliche, maximale Konzentration von Nanopartikeln in der Ziellösung relativ niedrig. Denn eine gute Transferausbeute ist nur mit einer 30 festen, für das "Liu-Verfahren" optimalen DPPS Konzentration in der wässrigen Lösung zu erreichen. Dies sind Nachteile, die für viele Anwendungen für die Nanopartikel nicht oder nur schwer in Kauf genommen werden können.

- 4 -

Es wäre also insbesondere wünschenswert, ähnlich hohe Konzentrationen wie bei der Synthese der Nanopartikel in organischer Lösung auch in wässriger Lösung zu haben, möglichst ohne dabei im Hinblick auf die spätere Verwendung der

5 Nanopartikel eingeschränkt zu sein.

#### VORTEILE DER ERFINDUNG

Gemäß ihrem ersten Hauptaspekt offenbart die vorliegende

10 Anmeldung die Verwendung eines Stoffes zum Transferieren von anorganischen Kolloiden, insbesondere von Nanopartikeln, aus einer organischen Ausgangslösung in eine Ziellösung, wobei die Ziellösung entweder eine anorganische, insbesondere wässrige Lösung oder eine anorganische Lösung ist, die wasserlösliche

15 Verbindungen, insbesondere Alkohole in einer Konzentration zwischen 0% und 100% enthält, wobei der Stoff enthält:

a.) mindestens einen Bestandteil Y (12), der chemisch derart wirkt, dass er an die Oberfläche der Kolloide, anbinden kann,

b.) mindestens einen Bestandteil X (16), der chemisch derart

20 wirkt, dass er die Oberflächeneigenschaften der Kolloide chemisch so verändert, dass ein Phasentransfer der Kolloide aus der organischen Lösung in die anorganische Lösung bewirkt wird, und

c.) mindestens einen Spacerbestandteil Z (14), der geeignet

25 ist, dass wenigstens der Bestandteil Y (12) und der Bestandteil X (16) daran anbinden können, und der eine molekulare Ausdehnung besitzt, die ausreichend groß ist, damit die Bestandteile Y (12) X (16) ihre chemischen Wirkungen aufgrund ihrer jeweiligen chemischen Affinitäten entfalten können.

30 Diese Verwendung ist dadurch gekennzeichnet, dass der für den Phasentransfer eingesetzte Stoff gleichzeitig funktionalisiert für die spätere Verwendung der Nanopartikel ausgewählt ist.

35 Die Ziellösung kann auch eine Lösung sein, die wasserlösliche

- 5 -

Verbindungen, insbesondere Alkohole in einer Konzentration zwischen 0% und 100% enthält.

Die Grundidee der vorliegenden Erfindung besteht also darin, den Phasentransferreaktant, das heisst den "Stoff" im o.g. Sinne, für den Phasentransfer gleich im Hinblick auf die spätere Verwendung der Nanopartikel auszuwählen, und ihn je nach den gewünschten chemischen Funktionen seiner Bestandteile X, Y und Z zu gestalten.

10

Für den Reaktanten existiert damit eine generisch beschreibbare Stoffklasse, die hiernach folgend mit "MM" abgekürzt wird, und die die vorgenannten Bestandteile enthält. Die Zugabe des Reaktantenstoffes bewirkt, dass die Nanopartikel ohne weiteres

15

Zutun in einem 1-Schritt Prozess von der organischen Phase in die anorganische Phase übergehen. Damit liegt eine wässrige Lösung von Nanopartikeln vor, deren Konzentrationsgrad von der Zugabe der Menge an Wasser abhängt. Das Übergehen kann durch Zuführen von Energie, beispielsweise in Form von Röhren oder 20 Schütteln des Gemisches beschleunigt werden. Bei gleicher Menge an Wasser wie organischem Lösungsmittel liegen die gewünschten gleich hohen Konzentrationen im Wasser vor, wie sie vor dem Phasentransfer in dem organischen Lösungsmittel vorlagen.

25

In vorteilhafter Weise kann anschließend nach ausreichender Wartezeit eine einfache Trennung der anorganischen Phase von der organischen Phase vorgenommen werden. Denn die meist schwerere, anorganische Phase kann leicht von der organischen Phase abgetrennt werden.

30

In den Unteransprüchen finden sich vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des jeweiligen Gegenstandes der Erfindung.

35

**Es wird für eine leichte Ablösbarkeit des Bestandteils Y der Reaktanten von den Nanopartikeln nach erfolgtem Phasentransfer**

- 6 -

vorgeschlagen, eine reversible Bindung zwischen der Nanopartikeloberfläche und den daran ankoppelnden Bestandteilen Y des Phasentransferstoffes zu verwenden. Unter "reversibler" Bindung wird dabei im Wesentlichen eine Bindungsart verstanden, 5 die hauptsächlich durch van der Waals Kräfte bestimmt wird. Zumindest eine starke kovalente Bindung oder eine ionische Bindung zum Nanopartikel hin soll also hierbei ausgeschlossen sein, um den Zweck leichter Entfernbarkeit der Hüllmoleküle von der Nanopartikeloberfläche 10 nicht zu gefährden.

10

Insbesondere wird zu diesem Zweck vorgeschlagen, das kommerziell erwerbbare 4-Dimethylaminopyridin, im Weiteren als DMAP abgekürzt, z.B. in wässriger Lösung befindlich, zu der organischen Lösung in ausreichender Menge zuzufügen. Das Pyridin 15 stellt dabei mit seiner Ringform gleichzeitig den Spacer-Bestandteil Z und den Kopplungsbestandteil Y dar. Das Stickstoffatom im Ring bindet dabei an die Nanopartikeloberfläche. Es handelt sich dabei in den meisten Fällen um eine relativ schwache Bindungsart, die aber ausreicht, 20 um die Nanopartikel in wässriger Lösung zu stabilisieren.

Die Zugabe von DMAP lediglich in einer Mindestmenge ohne beachten zu müssen, eine Maximalmenge in Relation zur Menge der Ausgangslösung zu überschreiten, ist vorteilhaft gegenüber dem 25 vorgenannten Stand der Technik nach Liu et al.. Die DMAP Hüllmoleküle um die Nanopartikel können nach erfolgtem Phasentransfer beispielsweise mit Toluol leicht wieder abgewaschen werden, wenn dies aus irgendeinem Grunde erforderlich sein sollte. Ein solcher Grund kann beispielsweise 30 die Schaffung möglichst großer freier Nanopartikeloberflächen sein, die aktiv für katalytische Zwecke zur Verfügung stehen sollen, oder wenn ein elektrischer Strom mit möglichst wenig Widerstand durch eine Schicht von Metallnanopartikeln hindurch fliessen können soll. Hierbei würden die Hüllmoleküle sonst

- 7 -

widerstandserhöhend wirken, da sich die Metallnanopartikel nicht berühren.

Soll hingegen nach erfolgtem Phasentransfer zwischen  
5 Hüllmolekülen und Nanopartikeloberfläche eine möglichst stabile Bindung bestehen, wie sie für viele Anwendungen gewünscht ist, so wird erfindungsgemäß der Stoff so ausgewählt, dass eine möglichst irreversible Bindungsart dort vorherrscht. Dies geschieht beispielsweise durch eine kovalente Bindung zwischen  
10 Nanopartikeloberfläche und dem Kopplungsbestandteil Y des MM.

In bevorzugter Weise eignet sich dafür Merkaptoundekan-Säure (MUA).

15 Wie sich aus dem vorangegangenen direkt ergibt, können nun die Herstellungsverfahren vom Stand der Technik für Nanopartikel oder Kolloide ganz allgemein, die auf organischer Synthese beruhen, durch das der Synthese nachgeschaltete Phasentransferverfahren gemäß dem ersten Hauptaspekt der  
20 Erfindung unter Erzielung von vielerlei Vorteilen ergänzt werden.

Die oben genannten MM-Stoffe sind aus folgender chemischer Formel generisch ableitbar:

25 X ----- Z -----Y

Diese generische Formel enthält einen organischen Spacer Z, einen daran anbindenden hydrophilen Bestandteil X sowie einen  
30 ebenfalls an Z anbindenden Bestandteil Y, der an die Oberfläche des Kolloids oder Nanopartikels anbinden kann. 4-Dimethyl-Amino-Pyridin ist nur ein Beispiel dafür, ebenso die oben genannte, konzentrierte 11-Merkapto-Undekan-Säure (MUA)-Toluol-Lösung.

- 8 -

Der Bestandteil X ist so zu wählen, dass er die Oberflächeneigenschaften der Kolloide oder Nanopartikel chemisch so verändert, dass ein Phasentransfer im o.g. Sinne ablaufen kann. Er kann vorzugsweise eine funktionale Gruppe sein oder 5 enthalten. Insbesondere kann der von der Nanopartikeloberfläche weg gerichtete Bestandteil X bewusst reaktiv gewählt werden, um für die weitere Verwendung der Nanopartikel eine spezielle Eignung zu besitzen. Beispielsweise kann er zur Ankopplung an biologisch abgeleitete Moleküle, etwa bestimmte Proteine, 10 dienen, um mit dem Protein als Träger zu Krebszellen transportiert zu werden. Nach Anlagerung können Krebszellen dann durch gezielte Einwirkung bekämpft werden, indem physikalische oder chemische Eigenschaften der Nanopartikel gezielt ausgenutzt werden. Als Beispiel sei genannt, die Temperatur der 15 Nanopartikel gezielt durch Bestrahlung zu erhöhen, wobei die Nanopartikel dann ihre Energie über Wärmeleitung an die Krebszellen abgeben, die dadurch ihrerseits unschädlich gemacht werden können.

20 Der mindestens eine Spacerbestandteil Z muss dafür geeignet sein, dass wenigstens der Bestandteil Y und der Bestandteil X (16) daran anbinden können, und er muss eine molekulare Ausdehnung besitzen, die ausreichend groß ist, damit die Bestandteile Y und X ihre chemischen Wirkungen aufgrund ihrer 25 jeweiligen chemischen Affinitäten entfalten können. Gegebenenfalls kann eine mehrgliedrige Verbindung, etwa eine Ringverbindung dabei auch die Aufgaben von zweien der drei Bestandteilen, oder sogar aller drei Bestandteile übernehmen.

30 Damit können die jüngsten Fortschritte des Standes der Technik, praktisch alle relevanten Stoffe als Nanopartikel in organischer Phase zu synthetisieren, nun noch unmittelbarer einer wirtschaftlichen Verwertung zugeführt werden. Denn sie können in sehr hoher Konzentration in Wasserlösung mit MM als Stabilisator 35 gehalten werden. Die Konzentration kann auch erhöht werden,

- 9 -

indem ein Teil des Wassers beispielsweise abdestilliert wird, oder das MM in Lösung mit nur relativ wenig Wasser zugeführt wird.

- 5 Der Bestandteil X weist vorzugsweise hydrophile Eigenschaften aufweist, mit einer Affinität zu Wasser, die ausreichend groß ist, um den Phasentransfer zu bewirken.

Damit können anorganische Kolloide, insbesondere Nanopartikel  
10 mit Durchmesser in einer Dimension zwischen 0,1 nm und 1000nm oder bei Kolloiden grösser, die durch Reaktionen anorganischer Salze oder einer Mischung aus anorganischen Salzen in nicht-wässrigen Lösungsmitteln in wässrige oder alkoholische Lösungen dadurch transferiert werden, dass die mit MM bezeichneten Stoffe  
15 in ausreichender Menge adsorbiert werden.

Die Verwendung eines Thiols als Bestandteil Y und einer Carbonsäure als Bestandteil X in dem erfindungsgemäß verwendeten Stoff ist vorteilhaft.

20 Wenn der Bestandteil Y so gewählt ist, dass er eine kovalente Bindung an die Kolloidoberfläche bewirkt, etwa wie im Falle der Verwendung von MUA mit aliphatischer Verbindung als MM, so wird eine stabile, permanente Bindung erreicht, die für viele  
25 Anwendungen gewünscht ist, beispielsweise bei der Herstellung von Farben, Tinten, etc..

Wenn der Bestandteil Y eine nicht-kovalente Bindung an die Nanopartikeloberfläche bewirkt, ergibt sich der Vorteil, dass  
30 die Oberfläche der Nanopartikel nur temporär und nicht permanent modifiziert wird. Dies kann beispielsweise durch Verwendung von DMAP mit konjugierter Bindung geschehen. Durch Waschen kann die Nanopartikeloberfläche nach erfolgtem Phasenübergang wieder freigelegt werden. Daher können beispielsweise bei Verwendung  
35 metallischer Nanopartikel benachbarte Nanopartikel elektrischen Strom leiten. Desweiteren wird eine gewaschene Oberfläche der

- 10 -

Nanopartikel beispielsweise bei der Katalyse vorteilhaft ausgenutzt, um deren Effizienz zu steigern.

Die chemische Wirkung dieser besonderen erfinderischen Massnahme  
5 bewirkt ein Aufbringen von MM auf die Oberfläche von Nanopartikeln, z.B., Metall- oder Edelmetallnanopartikel, Gold, Silber, Iridium, Platin, Palladium, ohne deren Oberfläche durch eine kovalente Bindung zu modifizieren, wie es im Stand der Technik der Fall ist, etwa bei Bildung einer 'shell' aus  
10 Goldsulfid - als Hülle um einen Nanopartikel herum. Ein Beispiel des erfindungsgemäß verwendeten Moleküls enthält im wesentlichen einen hydrophilen Teil, der gerne an Wasser ankoppelt, sowie einen weiteren Teil, der an das Nanopartikel ankoppelt, sowie einen dazwischen liegenden Abstandhalter, 'Spacer' genannt. Das  
15 oben genannte DMAP ist dafür ein Beispiel.

Gemäß seinem breitesten Aspekt stellt sich das erfindungsgmäße Phasentransferverfahren für Kolloide und insbesondere Nanopartikel wie folgt dar:

20 Offenbart und beansprucht wird hierin ein Verfahren zum Transferieren von Kolloiden, insbesondere von Nanopartikeln aus einer organischen Ausgangslösung in eine Ziellösung, wobei die Ziellösung entweder eine anorganische, insbesondere wässrige  
25 Lösung oder eine Lösung ist, die wasserlösliche Verbindungen, insbesondere Alkohole in einer Konzentration zwischen 0% und 100% enthält. Es ist gekennzeichnet durch die Schritte:

- a.) Zufügen eines vorgewählten Stoffes nach einem der vorstehenden Ansprüche in die organische Ausgangslösung in ausreichender Menge,
- b.) Übergehen-Lassen der Nanopartikel von der organischen Phase in die anorganische Phase,
- c.) Trennen der anorganischen Phase von der organischen Phase.  
35 Damit werden hohe Nanopartikelkonzentrationen in der Ziellösung gewonnen, wobei die Konzentration abhängig ist von der Menge an

- 11 -

Ziellösung, die vorher vorhanden oder zur Ausgangslösung zugegeben wird.

Wenn ein erfindungsgemäß verwendeter MM Stoff, also etwa DMAP  
5 oder MUA gelöst in wässriger Lösung oder in einer, wasserlösliche Verbindungen, insbesondere Alkohole in einer Konzentration zwischen 0% und 100% enthaltenden Lösung mit vorgegebener Konzentration darin zugefügt wird, kann das  
10 Verfahren an die jeweiliig vorhandenen Anforderungen bei der Produktion angepasst werden. Insbesondere können wässrige Lösungen mit sehr hoher Konzentration von Nanopartikeln hergestellt werden.

Wenn eine Menge des MM Stoffes zugeführt wird, die groß genug  
15 ist, um eine Monoschicht um einen jeweiliigen, in der Lösung vorkommenden Nanopartikel zu bilden, so ergibt sich insbesondere bei MUA als MM Stoff eine grosse Stabilität der Nanopartikel.

Das Verhältnis der Anzahl der Oberflächenatome eines  
20 Nanopartikels zur Anzahl der daran anbindenden MM kann bevorzugt in einem Bereich zwischen 0,1 und 10, weiter bevorzugt um 1 herum liegen.

Es können dabei metallische Kolloide, insbesondere metallische  
25 Nanopartikel und auch legierte (alloys) Kolloide oder Nanopartikel transferiert werden.

Der Transfer von Nanopartikeln aus Gold, Silber, Iridium,  
Platin, Palladium, Nickel, Eisen, Rhodium, Ruthenium oder  
30 Metalloxide, insbesondere Eisenoxid,- Zinkoxid, Titandioxid, Zinnoxid, ergibt dabei jeweils gewünschte Effekte, beispielsweise langzeitstabile Farbstoffe oder Beschichtungen mit anderen gewünschten physikalischen oder chemischen Eigenschaften, etwa elektrische, magnetische oder andere.

- 12 -

Auch Halbleiter-Nanopartikel sowie anorganische Nanopartikel können transferiert werden, die Elemente aus den Seltenen Erden enthalten.

5 Der zusätzliche Schritt:

Trennen der Kolloide, insbesondere Nanopartikel von dem Lösungsmittel der Ziellösung zum Erhalt von Pulver oder Breisubstanz aus Partikeln, insbesondere von Nanopartikeln, ermöglicht eine weiteren Aggregatzustand der Nanopartikel, der 10 alternativ zur flüssigen Form der Ziellösung für diverse Anwendungsfälle der Weiterverarbeitung bevorzugt sein kann.

In vorteilhafter Weise wird MM in einer solchen Menge zugeführt, die groß genug ist, um eine Monoschicht um einen jeweiligen, in 15 der Lösung vorkommenden Nanopartikel zu bilden. Diese Schicht enthält also soviele MM-Moleküle, um den Nanopartikel zu bedecken. Eine zu hohe Dosierung von MM schadet jedoch nicht im Sinne der Erfindung. Wenn Goldnanopartikel verwendet werden, so liegt das Verhältnis der Anzahl der Oberflächenatome eines 20 Nanopartikels zur Anzahl der daran anbindenden MM bevorzugt in einem Bereich zwischen 0,1 und 10, weiter bevorzugt um 1 herum.

Hohe Konzentrationen von Edelmetallnanopartikeln, Edelmetallkolloiden können erfindungsgemäß nun in Wasser gelöst 25 verwendet werden, und zwar in einer Form, die speziell anpassbar ist für die spätere Verwendung der Nanopartikel. Damit werden Transportkosten gesenkt, denn die realisierbaren Konzentrationen können um den Faktor  $10^6$  bis  $10^9$  (zehn hoch sechs bis zehn hoch neun) gesteigert werden, im Vergleich zu heutigen 30 Konzentrationen in Wasser. Damit sinkt das Transportgewicht einer die Nanopartikel enthaltenen Lösung um eben diesen Faktor bei gleicher chemischer Wirksamkeit. Unter 'hoher' Konzentration sollen jedoch auch Konzentrationen verstanden werden, die weniger als  $10^6$  mal höher sind als die heute erhältlichen 35 Konzentrationen in Wasser, wie sie beispielsweise heute kommerziell angeboten werden.

Damit sind farbechte, langzeitstabile Farbsubstanzen auf Wasserbasis herstellbar. Lippenstifte, KFZ-Lackfarben, sogar Druckfarben können von diesen Eigenschaften auf extreme Weise profitieren.

Denn solche Farben werden erfindungsgemäß auch druckbar, weil die erfindungsgemäßen Farbsubstanzen aufgrund der geringen Größe der farbgebenden Nanopartikel keine feinen Düsen einer Druckmaschine, z.B. Tintenstrahldrucker, mehr verstopfen. Ein erfindungsgemäßer Farblack, bzw. Eine Farbschicht ist im Vergleich zu Farben mit größeren Microfarbpartikeln vom Stande der Technik viel feiner von der Oberflächen- und seiner inneren Struktur her. Damit eignet sich jedoch eine Farbe erst für viele Anwendungsbereiche, da die Farbschicht aufgrund ihrer homogenen Struktur nicht mehr so leicht wegblättert.

Mindestens die folgenden Verwendungen der Ziellösung oder Pulvers bzw. Breisubstanz sind von der vorliegenden Erfindung mitumfasst:

Zum selektiven Beschichten von Oberflächen makroskopischer Körper, oder als Farbe, insbesondere als Druckfarbe, oder Lack, oder zum Anhängen an biologisch abgeleitete Moleküle, insbesondere als Biomarker;

zur Herstellung von auf einen Trägerkörper aufgebrachten Strukturen mit vorbestimmten magnetischen Eigenschaften; zur Herstellung von auf einen Trägerkörper aufgebrachten Strukturen mit vorbestimmten elektrischen Eigenschaften;

in der Sol/Gel- Verarbeitung; oder die Verwendung einer Ziellösung, um Trägerpartikel mit wenigstens einer Schicht aus Kolloiden, insbesondere Nanopartikeln zu beschichten, wobei eine dafür hinreichende Affinität zwischen

- 14 -

Trägerpartikel und Kolloid oder Nanopartikeln besteht. Dabei kann der Verfahrensschritt des Mischens einer die Trägerpartikel enthaltenden Trägerlösung mit der Ziellösung erfolgen. Oder die Trägerpartikel können in anderer Form in die Ziellösung  
5 eingemischt werden.

Dabei kann der zusätzliche Schritt durchgeführt werden, Reste des MM-Stoffes durch Waschen mit geeignetem (organischen) Lösungsmittel zu entfernen.

10 Für viele Verwendungen der erfindungsgemäßen, wässrigen Lösungen, beispielsweise für Lackierungen im Kraftfahrzeugbereich, kann eine wässrige Lösung als solche oder in Mischung mit einer anderen Komponente auch zunächst auf  
15 kleine Trägerpartikel (beads), beispielsweise durch Sprühen per Inkjetverfahren nach dem Stand der Technik, aufgebracht werden, um in einem späteren Schritt als Komponente für eine Lackierung einer oder mehreren anderen Komponente beigefügt zu werden, und zusammen mit diesen und in homogener Verteilung darin auf den zu  
20 lackierenden Gegenstand in üblicher Weise aufgebracht werden.  
Das Aufsprühen von beads als solches ist im Stand der Technik bekannt, etwa bei einer Perleffekt- oder Metalliklackierung.

Die obengenannten Trägerpartikel (beads) stellen aufgrund ihrer  
25 guten Handhabbarkeit - versehen mit Nanopartikeln aus wässriger, hochkonzentrierter Lösung einen eigenständig verkehrsfähigen Schutzgegenstand dar. Ihre Grösse ist prinzipiell abhängig vom jeweils gewählten Farbauftrageverfahren des Standes der Technik. Solche Trägerpartikel können dann je nach der gewünschten  
30 Funktion der Nanopartikeleigenschaften industriell eingesetzt werden.

In besonders bevorzugter Weise können funktionalisiert umhüllte Nanopartikel, auf besonders kleine Trägerkörper aufgebracht  
35 werden, mit einer Größe von 0,02 Mikrometer oder grösser. Je nach gewünschter weiterer Verwendung des Systems aus

- 15 -

Trägerkörpern und Nanopartikeln darauf ist es dann gewünscht, die Hülle der Nanopartikel darauf zu belassen (dann sollte z.B. MUA verwendet werden) oder relativ leicht entfernen zu können (entsprechend DMAP), beispielsweise durch Waschen mit Toluol.

5

Besonders geeignet erscheinen dabei Edelmetall-, insbesondere Gold (Au)- Nanopartikel mit einer DMAP-Hülle, wenn sie etwa auf polyelektrolytbeschichteten Kugelchen aus Polystren, Polymethylmethacrylat (PMMA), oder einem Siliziumoxid, etc.

10 aufgebracht, und danach mit einer Lösung enthaltend Hydroxylaminhydrochlorid und Wasserstofftetrachloraurat behandelt werden (electroless plating), um durch Entfernen der reversibel gebundenen MM Stoffe - z.B., DMAP oder Resten davon eine zusammenhängende Metallhülle, bzw. Goldhülle auf den Kernen 15 der Kugelchen zu bilden. Solche Kugelchen/ Oberflächen können dann vorteilhaft in einem weiten Bereich industrieller oder medizinischer Anwendungen Verwendung finden, etwa im Bereich Photonik, Krebstherapie, Galenik und Katalyse, wie weiter oben erwähnt. Gemäss der vorliegenden Erfindung können in einem 20 einzigen Adsorptionsschritt Kugelchen mit hoher Beladung an Nanopartikeln hergestellt werden, wobei in hohem Maße homogene Hüllsphären erhalten werden. Auch hier werden durch die Erfindung erhebliche Vorteile erzielt, die jeweils spezifisch sind je nach Anwendung.

25

Einen weiteren eigenen, verkehrsfähigen Gegenstand bilden Farbflüssigkeiten, in die Nanopartikel aus wässriger Lösung gemäß der Erfindung eingebracht worden sind.

30 Desweiteren kann in vorteilhafter Weise erfindungsgemäß ein Grundfarbenset wässriger Lösungen zur Herstellung von Mischfarben zur Verfügung gestellt werden, wobei in bevorzugter Weise Goldnanopartikel zur Herstellung der Grundfarbe Rot, Silbernanopartikel zur Herstellung der Grundfarbe Gelb und 35 Iridiumnanopartikel zur Herstellung der Grundfarbe Blau

- 16 -

verwendet werden. Bei entsprechender Dosierung der Grundfarben können daher alle Mischfarben wie üblich hergestellt werden, z.B. die Mischfarbe Grün durch Vermischen von wässrigen Lösungen oder auch beads mit Iridiumnanopartikeln (blau) und  
5 Silbernanopartikeln (gelb).

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren metallische Nanopartikel transferiert werden, so ergeben sich aufgrund der breiten Palette an Verfahrensendprodukten hochkonzentrierte

- 10 Nanopartikellösungen mit den jeweils gewünschten Metallen. Wenn beispielsweise eine Eisen- und eine Platinlösung hergestellt werden, so kann ein Beitrag zur Herstellung spritzbarer Flüssigkeiten zur Herstellung von auf einen Trägerkörper gespritzten, gesprühten oder anders aufgetragenen  
15 magnetisierbaren oder permanentmagnetischen oder elektrisch wirksame Strukturen, etwa Leiterbahnen, geleistet werden, mit dem beispielsweise sehr klein strukturierte Speichermedien "gedruckt" werden können, die dann in bekannter Weise durch einen Induktionskopf geeigneter kleiner Grösse gelesen oder  
20 geschrieben werden können.

Gemäß einem zweiten Hauptaspekt der vorliegenden Erfindung ergibt sich als unmittelbare Anwendung des erfinderischen Prinzips, eine Katalyse durchzuführen, und zwar entweder eine

- 25 homogene oder heterogene Katalyse, die in den üblichen Bereichen, z.B. Polymerherstellung, etc. anwendbar ist, und damit für viele industriell durchgeführte chemische Prozesse und im Alltag vorkommende Prozesse von immenser Wichtigkeit ist:

- 30 Gemäß diesem Aspekt wirken als Katalysatorstoff hier z.B. Edelmetallnanopartikel, die beispielsweise in organischer Lösung befindlich einem organischen Reaktionsgemisch beigegeben werden. Sie verteilen sich gleichmäßig - homogen - in der Reaktionsflüssigkeit und sind nicht an Trägermoleküle, wie etwa  
35 Ceolite gebunden, wodurch sie eine katalytische Effizienz entwickeln, die um ein Vielfaches höher ist als bei der

- 17 -

heterogenen Katalyse mit entsprechender Bindung an ein Träger, wie etwa Ceolite, Kohle, etc.

Nun kann die Grundreaktion durchgeführt werden, wobei die  
5 katalytische Wirkung vorteilhaft zum Tragen kommt, weil nun ein  
Vielfaches der Oberfläche - 200 qm pro Gramm bei 6 Nanometer  
großen Nanopartikeln- katalytisch wirksam ist im Verhältnis zu  
heterogenen Katalysatoren, bei denen ein Großteil des  
Katalysators chemisch inaktiv bleiben muß, weil er im Innern des  
10 Trägermoleküls versteckt bleibt.

Nach erfolgter Reaktion soll der Katalysatorstoff in  
vorteilhafter Weise wieder aus dem Reaktionsgemisch entfernt  
werden können. Dies geschieht nun dadurch, dass Wasser und ein  
15 erfindungsgemäßer Stoff hinzugefügt wird. Die Nanopartikel gehen  
dann wieder wie oben beschrieben von der organischen Phase in  
das Wasser über, und können somit vorteilhaft vollständig  
wiedergewonnen werden. Gleichzeitig wird das Reaktionsgemisch in  
vorteilhafter Weise frei vom Katalysatorstoff.

20 Auch die Belegung eines für ein heterogenes Katalyseverfahren  
geeigneten Substrates wie Ceolite oder Kohle mit Nanopartikeln  
mit einer gegebenenfalls erfinderisch gewonnenen, wässrigen  
Lösung mit hoher Konzentration von Nanopartikeln, z.B. Gold-,  
25 oder Platin-Nanopartikeln, kann erfindungsgemäß dadurch  
verbessert werden, dass die Nanopartikel durch Zugabe der  
erfindungsgemäßen, wässrigen Lösung einfacher, beispielsweise  
ohne Verdampfen der Nanopartikel an die meist hydrophilen  
Trägerstoffe gelangen können. Dies erleichtert und verbilligt  
30 entsprechende, industriell verwendete Katalysatoren.

Das erfindungsgemäße Phasentransferverfahren ist anwendbar auf  
alle Nanopartikel, die in der gleichzeitig anhängigen  
Patentanmeldung PCT/DE-00/03130 offenbart sind. Insoweit kann  
35 das hier vorliegende Verfahren in vorteilhafter Weise mit der

- 18 -

Offenbarung der genannten Anmeldung kombiniert werden, woraus sich die für den Fachmann bekannten Vorteile ergeben.

ZEICHNUNGEN

5

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

10 Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Abbildung eines Nanopartikels mit angekoppelten MM- Molekülen, mit beispielhafter Strukturformel (DMAP);

15

Fig. 2 eine Photografie der Goldnanopartikel in einer 2- Phasen Mischung vor (rechts) und nach (links) dem Transfer innerhalb 2mL Eppendorf Röhrchen;

20

Fig. 3 ein TEM Bild der Goldnanopartikel aus Fig. 1, nachdem sie in Wasser transferiert wurden;

25

Fig. 4 Photographien 5 verschiedener Nanopartikelproben paarweise (A,B) (B,C), ... jeweils vor und nach dem Phasentransfer unter Verwendung von MUA als MM,

Fig. 5 UV/VIS- Spektren einer von Gold -Nanopartikeln in Toluol (durchgezogene Linie) und nach dem Transfer (gestrichelt),

30

Fig. 6 TEM-Aufnahmen von Gold-Nanopartikeln nach der Herstellung in Toluol (A) und 1 Monat nach dem Transfer,

35

Fig. 7 TEM-Aufnahmen von Palladium Nanopartikeln in Toluol (A) und nach dem Transfer in Wasser (B), bewirkt durch

- 19 -

DMAP als M,

- Fig. 8 EDAX- Spektren von Palladium Nanopartikeln wie  
synthetisiert (oben) und nach dem Pasentransfer in  
5 Wasser (unten),
- Fig. 9 Skizze eines Mechanismus (Schema 1) für den  
Phasentransfer von Gold- und Palladiumnanopartikeln  
aus Toluol in Wasser durch Zugabe von DMAP, R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>,  
10
- Fig. 10 Photographien, die den Zeitverlauf beim Phasentransfer  
zeigen, Goldnanopartikel aus Toluol in 0.1M DMAP  
Lösung;

15 BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Fig. 1 zeigt im mittleren Bereich die Oberfläche 10 eines  
Goldnanopartikels schematisch. Die Oberfläche ist als Linie mit  
glatter, beispielhaft gewählter und nur schematisch zu  
20 verstehender, achteckförmiger Kontur gezeichnet. Die Oberfläche  
ist idealisiert glatt dargestellt, trägt jedoch einzelne  
Goldatome.

An seine Oberfläche 10 ankoppelnd sind schematisch acht DMAP-  
25 Moleküle gezeichnet, von denen der Einfachheit nur eines (das  
oberste) näher beschrieben ist. Je nach Größe der  
phasentransferierten Nanopartikel sind natürlich erheblich mehr  
Hüllmoleküle in der Zeichenebene angeordnet. Für die anderen  
DMAP Hüllmoleküle, die an den Nanopartikel anbinden (auch die  
30 ausserhalb der Zeichenebene liegenden) soll die Beschreibung  
ebenfalls gelten:

Das endozyklische Stickstoff (N) -Atom 12 des Pyridinrings  
bindet als Bestandteil Y des erfundungsgemäß verwendeten DMAP -  
35 Moleküls an die Nanopartikeloberfläche 10. Der Pyridinring 14

- 20 -

selbst dient aber auch als Abstandhalter oder Spacer Z zu dem oben abgebildeten, hydrophilen Dimethylamin 16, dem Bestandteil X des MM-Moleküls.

- 5 Die chemische Wirkung besteht nun im Aufbringen der DMAP Moleküle auf die Oberfläche von Nanopartikeln, so dass zumindest ein großer Teil der Oberfläche des Nanopartikels mit solchen Molekülen besetzt ist, im Sinne einer Monolayer mit nicht zu großen Lücken. Sollten keine Lücken vorhanden sein oder ein  
10 Überangebot an DMAP-Molekülen präsent sein, so schadet dies nicht für die gewünschte Wirkung.

Gemäß Ausführungsbeispiel wird also eine leicht entfernbarer Schicht um jedes einzelne der Nanopartikel gebildet, ohne deren  
15 Oberfläche zu modifizieren, wie es im Stand der Technik der Fall ist, etwa bei Bildung einer 'shell' aus Goldsulfid - als Hülle um ein Nanopartikel herum.

- Fig. 2 zeigt eine Photografie der Goldnanopartikel in einer 2-  
20 Phasen Mischung vor (rechts) und nach (links) dem Transfer innerhalb 2mL Eppendorf Röhrchen. Die obere Phase ist Toluol, die untere Wasser. Aus der Abbildung geht klar hervor, dass keine Agglomeration von Nanoteilchen stattgefunden hat, weder in der organischen noch in der anorganischen Phase.

25 Fig. 3 zeigt ein TEM Bild der Goldnanopartikel gemäß Fig. 2, nachdem sie in Wasser transferiert wurden. Auch hieraus geht klar hervor, dass weder eine Agglomeration noch eine Änderung der Größe, Gestalt/ Form oder Morphologie der Nanopartikel  
30 während des Phasentransfers stattgefunden hat.

Selbst 6 Monate nach dem Phasentransfer weisen die transferierten Partikel keine Anzeichen von Zersetzung oder Aggregation auf. Daher ist anzunehmen, daß sie beliebig lange  
35 stabil sind. In vorteilhafter Weise benötigt dieses Verfahren weder Niederschlagsbildung noch Lösungsmittelaustausch, und die

- 21 -

mit ihm transferierten Partikel werden auch nicht durch kovalent gebundene Liganden stabilisiert. Gerade im Hinblick auf künftige Anwendungen ist dies ein wichtiger Unterschied zu Thiol-stabilisierten Partikeln. Die Verfügbarkeit solch

5 konzentrierter, wässriger Lösungen von Nanopartikeln eröffnet neue Möglichkeiten für das Cyto-Labelling, die heterogene und die homogene Katalyse, die Festkörperphysik und für Anwendungen im Bereich kolloidaler Kristalle.

10 Außerdem kann grundsätzlich eine Beschichtung von Oberflächen vorgenommen werden, mit dem Zweck, die Oberfläche so zu verändern, daß sie bestimmte, gewünschte Eigenschaften der Nanopartikel oder Eigenschaften von Elementen, die in den Nanopartikeln enthalten sind, von diesen übernimmt.

15 Weitere Anwendungen ergeben sich im Bereich von homogener oder heterogener Katalyse, wie weiter hinten ausgeführt wird. Da die Nanopartikel auf Grund ihres Vorliegens feinverteilt in wässriger Lösung oder in beispielsweise mit Alkohol

20 angereicherter Lösung industriell gut verarbeitbar sind, können sie beispielsweise auch auf kleine Trägerpartikel, die sogenannten Beads aufgebracht werden. Geeignet sind Trägerpartikel im Bereich etwa zwischen der doppelten Größe der verwendeten Nanopartikel (bei homogener Größenverteilung), also 25 etwa ab einem Nanometer bis in den makroskopischen Bereich hinein, also etwa bis zu mehreren Millimetern Größe.

Hier erschließen sich industrielle Anwendungen im Bereich kolloidalen Kristallanwendungen (colloidal crystal applications, 30 photonics), im Bereich der Lichtleitung für die Telekommunikation, um gewünschte, optische Gittereigenschaften herzustellen.

Im Folgenden werden die Herstellungsschritte geschildert:

- 22 -

Alle für die folgend beschriebenen Ausführungsbeispiele notwendigen chemischen Ausgangsstoffe wurden verwendet, wie sie von der Firma SIGMA-Aldrich kommerziell erwerblich sind. Das verwendete Wasser wurde vor seiner Verwendung durch ein

- 5 MILLIPORE Reinigungssystem geschickt, wonach es einen Widerstand größer als  $18 \text{ M } \Omega \text{ cm}$  besitzt. UV/VIS-Proben werden in Quarzkristall-Küvetten (Hellmar, SUPRASIL, Weglänge 1,000 cm) gebracht und unter Verwendung eines Doppelstrahl-Spectro-Photometers (CARY 4E, Varian) analysiert.

10

Ein Lösungsmittelspektrum wird von allen Spektren subtrahiert. Proben, die eine Sedimentation benötigen, werden in zwei Milliliter großen, stellbaren Eppendorf-Röhren zentrifugiert (3K30, SIGMA Laboratory Zentrifuges). Proben für die TEM-Messung

- 15 (Phillips CM70, 120 kV Beschleunigungsspannung) werden auf Kupfergittern, die mit einer Standard-Kohleschicht versehen sind, aufgebracht und vor der Untersuchung getrocknet. Die Partikelgrößenverteilung wird mit Hilfe von Ultrazentrifugierung unter Verwendung von Absorptionsoptik (Beckmann Optima XL-I)
- 20 oder durch Analyse von TEM-Mikroskopie durchgeführt. Proben für die TEM-Analyse werden präpariert, indem ein Tropfen der Lösung auf kohlebeschichteten Kupfergittern luftgetrocknet wird.

Die Partikel werden synthetisiert, wie es veröffentlicht ist in:

- 25 Hayat, M.A. (Academic Press Inc., San Diego, USA, 1989), oder in Goia, D.V. & Matijevic, E. Tailoring the particle size of monodispersed colloidal gold. Colloids Surf. A 146, 139-152 (1999), oder in Green, M. & O'Brien, P. recent advances in the preparation of
- 30 semiconductors as isolated nanometric particles: new routes to quantum dots. Chem. Commun., 2235-2241 (1999).

Insoweit kann im Zweifelsfall auf die Offenbarung in diesen Quellen zurückgegriffen werden.

35 1)

- 23 -

Der Menge von einem Milliliter eines Aliquots der somit hergestellten Nanopartikelgemische, beispielsweise mit Gold, Silber, Iridium, Platin, Palladium, Rhodium und Ruthenium, synthetisiert in Toluol und stabilisiert durch die Tetra-Alkyl-  
5 Ammonium-Salz-Verfahren wird nun erfindungsgemäß ein Milliliter einer wässrigen 4-Dimethyl-Aminopyridin-Lösung (DMAP) zugefügt. Größere Volumina von Nanopartikeln in ihrer Reaktionslösung können ebenso erfolgreich in einen Milliliter Wasser  
transferiert werden, wodurch ein anschließendes Recycling des  
10 Ammonium-Salzes möglich wird. Der direkte Phasenübergang über die organisch/wässrige Grenze hinweg wird innerhalb von einer Stunde bis drei Stunden ohne weiteres Zutun vollzogen. Ein schnellerer Phasenübergang kann beispielsweise durch die Verwendung von Zentrifugierungsmaßnahmen, Schütteln, Rühren,  
15 also Zufuhr von Energie erreicht werden. Daraus ergeben sich hohe Konzentrationen der Nanopartikel, die für nachfolgende Verwendung (Analytik, Photografie) noch etwa 1000-fach verdünnt werden können.

20 2)  
Zu einem 1-Milliliter-Aliquot der Nanopartikelmischung, wie sie oben anfangs beschrieben wurde, also etwa mit Gold, Silber, Platin, Iridium, etc. und synthetisiert in Toluol und stabilisiert durch die Tetra-Alkyl-Ammonium-Salz-Verfahren oder  
25 synthetisiert durch das Wilcoxon-AOT-Verfahren, wie es im US-Patent 5,147,841 offenbart ist, wobei keine vorhergehende Reinigung erforderlich ist, wird 100 Microliter einer konzentrierten 11-Merkaptoundekan-Säure (MUA)-Toluol-Lösung zugefügt. Die Adsorption des Phasentransfer-Katalysators kann  
30 mit bloßen Augen als eine rote Verschiebung in der Lösungsfarbe, gefolgt von einer einsetzenden Trübung, die durch Partikel-Agglomeration und Ausfällung erzeugt wird, wahrgenommen werden. Beschichtete Partikel können entweder aus der organischen Lösung vorsichtig zentrifugiert werden oder über Nacht der  
35 Sedimentation überlassen bleiben. Ein Waschvorgang des Präzipitats mit 2 Aliquots der Anfangslösung, gefolgt von einem

- 24 -

Aliquot mit Methanol entfernt alle Reaktionsnebenprodukte und den Überschuß an Phasentransfer-Katalysator. Ein Waschvorgang mit Methanol schließt sich an.

- 5 Ein vorsichtiges Schütteln des Präzipitats in basischem Wasser resultiert in einer stabilen, klaren Lösung der Nanopartikel. Da die Partikel dem Wasser als Festkörper zugefügt werden, können Lösungen beliebiger Konzentration erzeugt werden.
- 10 Ein mit MUA durchgeföhrter Phasentransfer bringt ein stabil lagerbares Präzipitat hervor, das beispielsweise als Pulver oder Brei für lange Zeit stabil gehalten werden kann. Dies gilt insbesondere dann, wenn MUA-moleküle die Nanopartikel so vollständig umhüllen, dass diese nicht miteinander in Berührung kommen können. Daher ist keine Agglomeration oder Verklumpung möglich.

3)

- Einem 1-Milliliter-Aliquot der Gold-Nanopartikelmischung, wie sie oben beschrieben herstellbar ist, synthetisiert in Toluol oder synthetisiert durch das Wilcoxon-AOT-Verfahren, US-Patent 5,147,841, ohne vorhergehendes Reinigen, werden 10 Microliter von Mercapto-Propyl-Trimetoxysilan zugefügt. Die Adsorption des Phasentransfer-Katalysators kann mit den bloßen Augen als eine Rotverschiebung der Lösungsfarbe gefolgt von einsetzender Trübung, verursacht durch Partikel-Agglomeration und Präzipitation wahrgenommen werden. Beschichtete Partikel können entweder vorsichtig aus der organischen Lösung abzentrifugiert werden oder können über Nacht sedimentiert werden. Ein Waschvorgang des Präzipitats mit zwei Aliquots der Anfangslösung gefolgt von einem Aliquot Methanol entfernt alle Reaktionsnebenprodukte und einen Überschuß an Phasentransfer-Katalysator.
- Der Phasentransferkatalysator wird zu der organischen Nanopartikellösung bei einer Metallkonzentration zwischen 1 x

- 25 -

10-6 bis 100 Gew.%, insbesondere 1 mg pro mL Metall in einer Konzentration zwischen 1 x 10-6 bis 100 Gew.%, insbesondere gleiche Volumina einer 0,01M wässrigen Lösung gegeben. Dabei ereignete sich ein vollständiger Phasentransfer von der

5 organischen Lösung in Wasser.

- Wie aus der vorangegangenen Beschreibung ersichtlich, kann der erfindungsgemäß offenbarte Phasenübergang der Nanopartikel aus organischer Lösung in wässrige Lösung durch die obigen zwei
- 10 Ausführungsbeispiele erreicht werden. Auch andere Substanzen sind dafür möglich, wenn sie die erforderlichen Bindungseigenschaften aufweisen. Siehe dazu auch oben, Beschreibung zu Fig. 1.
- 15 Das erfindungsgemäße Phasentransfer-Verfahren kann in vorteilhafter Weise für metallische Nanopartikel wie Gold, Silber, Iridium, Platin, Palladium, Nickel, Eisen, Metalloxid, insbesondere Eisenoxid, Zinkoxid, Titandioxid und Zinnoxid Nanopartikel sowie für Rhodium- und Rhutenium-Nanopartikel verwendet werden. In vorteilhafter Weise lassen sich damit langzeitstabile Farbstoffe gewinnen, die in wässriger Lösung vorliegen. Diese können somit auch für Anwendungen herangezogen werden, bei denen sich normalerweise eine Verwendung solcher Nanopartikel in organischer Lösung aus Umweltschutzgründen, oder
- 20 gesundheitlichen Gründen oder anderen Gründen verbietet. Ebenso kann das Verfahren, wie es oben beschrieben wurde, für die Markierung von Stoffen in der Elektronen-Mikroskopie verwendet werden.
- 25
- 30 Ebenso können Halbleiter-Nanopartikel transferiert werden.

Es lassen sich folgende Anwendungen und Vorteile erzielen:

- Biologische Anwendungen, insbesondere Bio-Labeling,  
35 Gewinnen von Leuchteffekten durch Fluoreszenz, und andere

- 26 -

Anwendungen, die in der oben genannten gleichzeitig anhängenden Patentanmeldung offenbart sind,

alle umweltschutzbezogenen Anwendungen, die von der Lösbarkeit

- 5 der Nanopartikel in Wasser anstelle von Organik profitieren,  
unabhängig vom Typ der Nanopartikel.

Desweiteren kann eine anorganische, insbesondere wässrige  
Lösung, wie sie durch das erfindungsgemäße Verfahren gewonnen  
10 wird, daher in vielfacher Weise eingesetzt und wirtschaftlich  
ausgenutzt werden. Sie kann insbesondere auch als Farbe,  
Farbkomponente, Druckfarbe oder Lack oder als Bestandteil einer  
Lackierungsschicht verwendet werden. Dabei kann von der  
besonderen Feinheit der Nanopartikel und ihrer engen  
15 Größenverteilung profitiert werden, in einem Fall, bei dem eine  
Nanopartikel enthaltende Farbe durch die feinen Düsen eines  
Tintenstrahldruckers gebracht werden müssen. Erfindungsgemäß  
verstopfen dann solche Düsen nicht.

- 20 Wenn eine solche Nanopartikel enthaltende Farbe oder ein  
entsprechender Lack anders als durch Durchströmen einer Düse auf  
ein Substrat aufgebracht wird, dann ergibt sich aufgrund der  
engen Größenverteilung und der geringen Größe der Nanopartikel  
eine Lackschicht, oder Farbschicht, die weniger brüchig ist, als  
25 bei Verwendung von farbgebenden Partikeln mit Partikelgrößen im  
Microbereich.

Es wurde ein vollständiger Phasentransfer der metallischen  
Nanopartikel erreicht, siehe Fig. 2. Dies zeigen auch weitere  
30 Ausführungsbeispiele, die ebenfalls einen erfindungsgemäßen  
Phasentransfer vollzogen haben. Solche Ergebnisse sind in Fig. 4  
ff gezeigt. Dabei wurde folgendes experimentelles Setup gewählt:

Zur Nanopartikel-Synthese: eine 30 Millimeter wässrige Lösung  
35 eines Metallchlorids ( $\text{HAuCl}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , 30 Milliliter) wurde  
zu einer 25 mM Lösung von Tetraoctylammoniumbromid in Toluol

- 27 -

gegeben (80 mL). Der Übergang des Metallsalzes in die Toluolphase konnte innerhalb weniger Sekunden mit dem Auge eindeutig erkannt werden. Eine 0,4 M Lösung von frisch hergestelltem NaBH<sub>4</sub> (25 mL) wurde zur gerührten Mischung 5 gegeben, was das sofortige Einsetzen der Reduktion bewirkte. Nach 30 Minuten wurden die beiden Phasen getrennt, die Toluolphase ist 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 M NaOH und dreimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und schließlich über wasserfreiem NaSO<sub>4</sub> getrocknet. Frühere, hochaufgelöste TEM-Analysen zeigten, daß auf ähnliche 10 Weise hergestellte Nanopartikel kristallin sind und eine gekappt-oktaedrische Morphologie aufweisen.

Zum Phasentransfer: 1 mL einer wässrigen 0,1 M Lösung von DMAP wurde zu Aliquoten (1 mL) der Nanopartikel-Mischung gegeben. 15 Diese DMAP-Konzentration erwies sich als ausreichend, um den vollständigen und spontanen Phasentransfer der Nanopartikel zu ermöglichen. Es sollte angemerkt werden, daß es auch gelang, Nanopartikel aus größeren Volumina der Reaktionslösung (bis zu 0,5 L) in Wasser (1mL) zu transferieren und das 20 Tetraalkylammoniumsalz zurückzugewinnen. Der direkte Phasentransfer über die organisch/wässrige Grenze hinweg war innerhalb von einer Stunde vollständig abgelaufen, wobei Rühren oder Schütteln nicht erforderlich war.

25 Des weiteren ist es möglich, das DMAP direkt zur Toluollösung zu geben, um so die Partikel auszufällen, die dann in Wasser resuspendiert werden konnten. Der Phasentransfer gelang auch mit ähnlichen, in Chloroform synthetisierten Partikeln, nicht aber mit Partikeln, bei deren Synthese andere organische 30 Stabilisierungsmittel verwendet wurden, z. B. Natrium-5,14-diethyl-8,11-dioxo-7,12-dioxaoctadecan-2-sulfonat (Na-AOT) oder Didodecyldimethylammoniumbromid.

Alle Reagenzien wurden von Sigma-Aldrich bezogen und ohne 35 weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem UV/Vis-Spektralphotometer von Cary (Modell 4E) aufgenommen,

- 28 -

Auflösung 0,2 Nanometer. Die Zeta-Potentiale der Nanopartikel wurden mit einem Zetasizer 4 von Malvern bestimt, wobei das Mittel aus fünf stationären Messungen gebildet wurde. Die Beweglichkeiten wurden mit Hilfe der Smoluchowski-Beziehung in 5 elektrophoretische Potentiale umgerechnet. Die TEM- Untersuchungen wurden mit einem CM12-Mikroskop von Philips bei 120 kV durchgeführt. Die Teilchengrößenverteilung wurde anhand der durch analytisches Ultrazentrifugieren bei 20°C bestimmten Sedimentationsgeschwindigkeiten errechnet. Die Messungen 10 erfolgten mit einer Optima-XL-1-Ultrazentrifuge von Beckman-Coulter, die für die Detektion mit einer Absorptionsoptik ausgerüstet war. Es wurden selbst hergestellte Doppelsektoren-Mittelstücke aus Titan mit einem Durchmesser von 12 Millimetern verwendet. Beim analytischen Ultrazentrifugieren wird auf eine 15 verdünnte Probe der Nanopartikel eine konstante Zentrifugalkraft ausgeübt. Zu Beginn eines Experiments liefert ein Scan bei einer festen Wellenlänge über den Radius der Zelle hinweg einen konstanten Absorptionswert, was eine konstante räumliche Verteilung der Kolloide anzeigt. Im Verlauf des Experiments kann 20 die zeitabhängige Sedimentation der Partikel durch zeitlich aufeinander folgende, radiale Scans der lokalen Kolloidkonzentration verfolgt werden. Die Fraktionierung der Partikel während des Experiments erlaubt es, aus einer zeitlichen Serie radialer Scans die Verteilung der 25 Sedimentationskoeffizienten zu berechnen. Auf diesem Weg lassen sich neben der Dichte des Lösungsmittels und der Viskosität der Lösung auch die Größenverteilung und die Dichte von Partikeln bestimmen, selbst wenn deren Größe im Angströmbereich liegt.

30 Fig. 4 zeigt nun fünf verdünnte Nanopartikel-Lösungen paarweise von links nach rechts, jeweils vor und nach dem Phasenübergang. Die Partikel sind erkennbar, an der dunkel dargestellten Färbung des Probenbehälter. Hier sind alle Grundfarbdarstellbar, die in Schwarz/weiss Darstellung nicht erkennbar sind.

- 29 -

Es wurden jeweils Phasentransferverfahren durchgeführt aus Reaktionsmischungen (Toluol) unter Verwendung von MUA, wie oben erwähnt in Wasser hinein. Die Beispiele A, B zeigen den Transfer von Silber-Nanopartikeln, C, D zeigen den Transfer von Gold-  
5 Nanopartikeln, E, F den Transfer von Platin-Nanopartikeln, G, H zeigen den Transfer von weiteren Gold-Nanopartikeln, die auf andere Weise hergestellt wurden, und I, J zeigen den Transfer von Palladium-Nanopartikeln.

- 10 Von den gelösten Gold-Nanopartikeln wurden vor und nach dem Phasentransfer UV/Vis-Spektren aufgenommen, da Partikelaggregationen, reversibel oder irreversibel, Flockulation oder Koagulation, sowie Änderungen in der Dielektrizität der Umgebung der Nanopartikel sich in den optischen Spektren in bekannter Weise bemerkbar machen. In Toluol lag das Maximum der Oberflächenplasmonenbande bei 518 Nanometern Wellenlänge, wie es in Fig. 5 dargestellt ist. Nach dem Phasentransfer war es 6 Nanometer blauverschoben, bei 512 Nanometern. Diese Verschiebung könnte auf der kombinierten Wirkung der Änderung des Brechungsindex des Mediums von 1,47 auf 1,33 und des Austausches der adsorbierten Moleküle beim Transfer beruhen. Jegliche Form der Partikelaggregation würde zu einer Rotverschiebung und Verbreiterung der Plasmonenbandabsorption führen. Die erhaltenen UV/Vis-Spektren zeigen somit eindeutig, daß der DMAP-induzierte Phasentransfer gut dispergierte Gold-Nanopartikel in einer wässrigen Lösung liefert. An den Palladium-Nanopartikeln wurden keine UV-Vis-Experimente durchgeführt, da sie keine starke Oberflächenplasmonenbandabsorption haben.  
30 Fig. 6 zeigt Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die TEM erbrachte keine sichtbaren Unterschiede in den Morphologien der Gold- und Palladium-Nanopartikel nach dem Phasentransfer. Dies geht aus der Zeichnung hervor, wobei A im oberen Bereich in Toluol-synthetisierte Gold-Nanopartikel zeigt, und das Bild B die Probe zeigt, einen Monat nach erfolgtem  
35

- 30 -

Transfer in Wasser hinein, der durch die Zugabe von DMAP bewirkt wurde.

Die Analyse der Aufnahmen der Gold-Nanopartikelproben ergab in  
5 der Toluol- und in der wässrigen Lösung einen mittleren  
Nanopartikeldurchmesser von 5,5 Nanometern mit einer  
Standardverteilung (SD) von 0,7. Dabei wurden 153 Partikel  
gezählt, beziehungsweise SD = 0,8 als 115 Partikel gezählt  
wurden.

10

Bei den Palladium-Nanopartikeln ergaben sich mittlere Durchmesser von 4,5 Nanometern, SD = 0,9 bei 145 gezählten Partikeln, beziehungsweise Durchmesser 4,8 Nanometer, SD = 1,2 bei 122 Partikeln. Dies ist in Fig. 7 gezeigt, wobei im oberen  
15 Bereich A in Toluol synthetisierte Palladium-Nanopartikel gezeigt sind, und im Bereich B die gleiche Probe nach ihrem Transfer in Wasser gezeigt ist, wobei der Transfer durch die Zugabe von DMAP bewirkt wurde.

20

Nach der Analyse der energieaufgelösten Röntgenfluoreszenz (EDAX) sind an den in die wässrige Phase übergegangenen, und auf einem TEM-Netz getrockneten Partikeln keine Bromidionen vorhanden. Es sollte hinzugefügt werden, daß die Bromidionen die Gegenionen der Tetraalkylammoniumionen sind. Dennoch können aber  
25 noch Spuren des organischen Salzes an der Partikeloberfläche adsorbiert sein.

30

Die EDAX-Spektren von Palladium-Nanopartikeln sind in Fig. 8 gezeigt, oben „wie synthetisiert“, und unten nach erfolgtem Phasentransfer in Wasser.

35

Da sich die aus der TEM erhältlichen Informationen über die Morphologie der Nanopartikel auf den getrockneten Zustand beziehen, wurden auch Messungen mittels analytischer Ultrazentrifugation (AU) durchgeführt, um die Größenverteilungen der Nanopartikel in Lösung zu erhalten.

Die AU-Analyse der Gold-Nanopartikelproben lieferte mittlere Durchmesser von 5.1 (SD = 1.1) in Toluol und 5,2 nm (SD = 1.1) in Wasser. Für die Palladium-Nanopartikel ergab die AU-Analyse

- 5 Durchmesser von 2.8 (SD = 1,5) bzw. 3.1 nm (SD = 1,6). Diese Ergebnisse stimmen gut mit den durch TEM ermittelten Werten überein und bestätigen nochmals, dass keine wesentliche Aggregation der Nanopartikel infolge des Transfers eingetreten ist.

10

Die Stabilität der DMAP-stabilisierten Partikel wurde im Hinblick auf Salzkonzentration und pH-Wert untersucht. Alle Proben (Au. Pd. pH 10.5) waren zumindest über einen Zeitraum von 6 Monaten in 3M NaCl-Lösung stabil für Gold = 514 nm). Die

- 15 Bestimmung des Zeta-Potentials der DMAP-stabilisierten Nanopartikel in wässriger Lösung (pH 10.5) mittels Mikroelektrophorese ergab einen Durchschnittswert von +25 mV (aus fünf Messungen an Proben aus drei verschiedenen Transfer-Experimenten). Dies belegt eine positiv geladene
- 20 Partikeloberfläche. Die Partikel sind im pH-Bereich von 7 bis 12 kolloidal stabil (mit einem Zeta-Potential von etwa 35 mV), auch wenn der Anteil der flockulierten Partikelzunahme (wie mit dem Auge zu erkennen war; siehe Hintergrundinformationen), wenn der pH-Wert durch die stufenweise Zugabe von verdünnter Säure (1 mM HCl, pH 3) von 10.5 auf 3.0 erniedrigt wurde. Diese
- 25 Beobachtung ist mit dem postulierten Mechanismus des Phasentransfers (siehe Schema 1) in Einklang, denn die Absenkung des pH-Wertes sollte dazu führen, dass ein größerer Teil der endocyclischen Stickstoffatome protoniert wäre und damit nicht

- 30 mehr für die Bindung an die Oberfläche der Nanopartikel zur Verfügung stände, um diese zu stabilisieren. In der Folge würden Bereiche der Nanopartikeloberfläche „entschützt“, was zu einer reversiblen Aggregation führen würde. Eine Abnahme des Ausmaßes der Partikel-Flockulation (die an der Blauverschiebung des Peaks
- 35 der Plasmonenbandabsorption zu erkennen war) wurde durch die Zugabe einer verdünnten Base (1 mM NaOH) erreicht, wodurch der

- 32 -

pH-Wert wieder auf seinen ursprünglichen Wert (pH 10.5) erhöht wurde. Die Trennung der aggregierten Partikel erfolgte nicht sofort, sondern konnte erst nach einigen Tagen nachgewiesen werden; der Vorgang war jedoch stets wiederholbar. Wie man auf 5 der Basis einfacher Säure-Base-Gleichgewichte erwarten konnte, führte das Anheben des pH-Wertes der Lösung durch Zugabe einer verdünnten Base auf Werte oberhalb von pH 13 zu einer Aggregation der Partikel, da der Anteil geladener DMAP-Moleküle abnimmt (ph...=9.6).

10

Um den Mechanismus des spontanen Phasentransfers der metallischen Nanopartikel von der organischen in die wässrige Phase besser zu verstehen, wurde die Wirksamkeit verschiedener Verbindungen erprobt. Diese wurden jeweils als 0,1M wässrige 15 Lösungen zu Aliquoten der Lösung der Gold-Nanoartikel gegeben. Pyridin und 4-Aminopyridin führten zur sofortigen Aggregation der in Toluol suspendierten Partikel, die sich durch einen Farbwechsel von Rot nach Blau und eine nachfolgende Niederschlagsbildung bemerkbar machte. Nur in dem Gefäß, das 20 DMAP enthielet, fand ein Transfer der Nanopartikel in die wässrige Phase statt; bei den anderen Proben sammelte sich der gebildete Niederschlag an der Grenzfläche zwischen Toluol und Wasser. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß für die Auslösung des Phasentransfers eine tertiäre (stark basische) 25 Aminogruppe in Konjugation zu einer elektronenschiebenden (schwach basischen) Gruppe notwendig ist. Um zu widerlegen, daß sich starke kovalente Bindungen zwischen den stabilisierenden Molekülen (DMAP) und den Oberflächen der metallischen Nanopartikel gebildet haben, wurde die wässrige Phase mehrfach 30 mit Toluol gewaschen. Mit zunehmender Zahl der Extraktionen nahm der Gehalt der wässrigen Phase an DMAP kontinuierlich ab, bis die Partikel schließlich Aggregate bildeten. Dieser Effekt deutet darauf hin, daß das DMAP von den Partikelloberflächen abgelöst wird. Kovalent gebundene Moleküle können nicht durch 35 einfaches Waschen mit einem Lösungsmittel entfernt werden.

Ein möglicher Mechanismus des spontanen Phasentransfers der Nanopartikel in Gegenwart von DMAP-Molekülen ist in Schema 1 in Fig. 9 dargestellt: Die Zugabe einer wässrigen DMAP-Lösung zur Dispersion der Nanopartikel in Toluol führt zu einer Verteilung des DMAP im Wasser-Toluol-Gemisch (dies wurde durch eine dünnenschichtchromatographische Analyse der organischen Phase nachgewiesen) und zu dessen Physisorption auf der Oberfläche der Nanopartikel. Einfache Berechnungen zu Säure-Base-Gleichgewichten zeigen, daß in einer 0,1 M wässrigen Lösung 98% der DMAP-Moleküle als freie Base vorliegen. Wir nehmen an, daß die DMAP-Moleküle über die endocyclischen Stickstoffatome mit den Atomen der Metallocberfläche labile Donor-Acceptor-Komplexe bilden, wie dies schon früher für planare Goldsubstrate beschrieben wurde; für den Übergang in die wässrige Phase ist dann eine Aufladung der Oberfläche erforderlich, die dadurch erreicht werden kann, daß die exocyclischen Stickstoffatome, die von der Oberfläche der Nanopartikel weg zeigen, partiell protoniert werden.

20

Fig. 10 zeigt Photographien, die den Zeitverlauf beim Phasentransfer zeigen, Goldnanopartikel aus Toluol in 0.1M DMAP Lösung; Links oben sofort bei Einleiten des Phasentransfers, rechts daneben eine Minute später, wobei die einsetzende Wanderung der Nanopartikel gut erkennbar ist. Links unten nach 10 Minuten, bereits weiter fortgeschritten, und rechts unten nach einer Stunde, praktisch mit abgeschlossenem Phasentransfer.

Es wurde hier eine allgemeine Methode beschrieben, um Gold- und Palladium-Nanopartikel mit hoher Effizienz von einem organischen Lösungsmittel (in diesem Fall Toluol) in Wasser zu überführen.

Dieses Verfahren bietet mindestens drei Vorteile:

- 34 -

Der erste liegt darin, daß es die Hydrosolsynthesemethoden ersetzt, die hohe Verdünnungen und langwierige Dialysereinigungsverfahren erfordern.

- 5 Zum zweiten liefern die Synthesen in organischen Lösungsmitteln hohe Konzentrationen an Nanopartikeln mit einer Monodispersität, die deutlich besser ist als die von in Wasser gebildeten Partikeln; die hier beschriebene Methode eröffnet Forschern, deren Experimente auf wässrigen Lösungen basieren, den Zugang zu  
10 solchen Partikeln.

Drittens schließlich lassen sich, da der Transfer der Nanopartikel aus der organischen Phase ohne Niederschlagsbildung abläuft, die teuren Ammoniumsalze zurückgewinnen.

- 15 Des weiteren können die wasserdispergierbaren metallischen Nanopartikel als Festkörper isoliert werden, was dann wichtig ist, wenn hochkonzentrierte Lösungen der Partikel gebraucht werden, z. B. bei Anwendungen im Bereich kolloidaler Kristalle.

- 20 Die zu erwartende starke Affinität der DMAP-stabilisierten Partikel zu negativ geladenen Substraten, wie sie üblicherweise in der heterogenen Katalyse genutzt werden, verdient ebenfalls weitere Untersuchungen.

- 25 Gemäß einem weiteren, sehr umfassenden Aspekt der vorliegenden Erfindung kann die anorganische, insbesondere wässrige Lösung, wie sie durch das oben beschriebene Phasentransferverfahren gewonnen wurde, in vorteilhafter Weise auch ganz allgemein dafür verwendet werden, als homogener Katalysatorstoff in Flüssigkeit befindlich verwendete Nanopartikel nach der Grundreaktion wieder aus der Reaktionsflüssigkeit herauszubekommen. Dabei werden beispielsweise Goldnanopartikel als Katalysator einem Reaktionsgemisch zugeführt. Danach erfolgt die chemische  
30 Grundreaktion, die durch die Goldnanopartikel katalysiert werden soll. Danach kann der Katalysatorstoff, also hier die  
35

- 35 -

Goldnanopartikel, aus dem Reaktionsgemisch erfindungsgemäß wieder entfernt werden:

Dies geschieht durch Zugabe von einem der Stoffe, wie sie aus 5 der oben genannten, generischen Formel ableitbar sind, also beispielsweise durch 4-Dimethyl-Amino-Pyridin vorzugsweise in Lösung in Wasser.

Dieser Stoff bewirkt, wie oben beschrieben, das Wandern des 10 Katalysatorstoffs in das Wasser hinein. Danach kann das nunmehr die Nanopartikel enthaltende Wasser aus dem Reaktionsraum abgetrennt werden. Hieraus ergibt sich der Vorteil, daß eine katalytische Effizienz des Katalysators erreicht wird, die um ein Vielfaches höher liegt als wenn der Katalysatorstoff etwa an 15 Ceolite oder Kohlemoleküle gebunden ist, wie es im Stand der Technik der Fall ist. Dieser Effizienzsprung wird dadurch bewirkt, daß die für die Katalyse wirksame Oberfläche um ein Vielfaches gesteigert wird, bei konstanter Anzahl der verwendeten Katalysatormoleküle, weil die katalysierenden 20 Teilchen homogen in dem Reaktionsgemisch verteilt sind und praktisch mit ihrer gesamten Oberfläche katalytisch wirken können. Es wird daher weit weniger Katalysatorstoff benötigt bei gleicher Wirkung, was die Kosten drastisch senkt, da vor allem Edelmetallnanopartikel sehr teuer sind. Es sei noch angemerkt, 25 dass bei Katalyseverfahren aus dem Stand der Technik, bei denen etwa Ceolite als Katalysatorträgerstoff verwendet wird, ein hoher Anteil von potentiell wirksamer Katalysatorfläche dadurch verloren geht, daß der Katalysatorstoff zu einem wesentlichen Teil mangels Wirkoberfläche inaktiv im Innern des Trägermoleküls 30 bleibt, ohne katalytisch wirken zu können.

Gemäß einem zweiten Vorteil dieses hier vorgestellten homogenen Katalyseverfahrens kann jedoch auch der Katalysatorstoff nach 35 erfolgter Reaktion nahezu zu 100 Prozent wiedergewonnen werden, indem das oben genannte erfinderische Prinzip ausgenutzt wird. Dieses Recycling des Katalysatorstoffs ist zudem auf einfache

- 36 -

Weise durchführbar. Auch die trägt zu erheblichen Kostensenkungen bei.

Eine erfindungsgemäße Verfahrensvariante ergibt ein Transferverfahren für Nanopartikel aus anorganischer, insbesondere wäßriger Lösung in organische Lösung. In einem solchen Falle können beispielsweise zum Erhalt reiner Nanopartikel in der organischen Lösung die Nanopartikel, wie oben beschrieben, selektiv abgetrennt werden, indem sie in Wasser überführt werden, wie gemäß dem ersten Hauptaspekt der Erfindung vorgeschlagen wurde. Dann liegt das organische, mit den Nebenprodukten 'verschmutzte' organische Lösungsmittel isoliert vor und kann der Entsorgung bzw. einer anderweitigen Verwendung zugeführt werden. Nun schließen sich die beiden unten erwähnten Schritte an, nämlich Entfernen des Wassers und Zugabe von neuem, nicht-verunreinigtem, organischem Lösungsmittel zu den Nanopartikeln.

Diese Variante enthält im Wesentlichen diese beiden Schritte:

- a.) Entfernen eines Anteils anorganischen Lösungsmittels zur Gewinnung der Nanopartikel mit reduziertem Gehalt von anorganischem Lösungsmittel,  
b.) Zugeben von organischem Lösungsmittel zu den Nanopartikeln.

Diese essentiellen Verfahrensschritte können beispielsweise zur gereinigten Wiederverwendung der Nanopartikel in neuer, frischer organischer Lösung verwendet werden, nachdem solche Nanopartikel in organischer Lösung hergestellt wurden und dabei neben den Nanopartikeln auch unerwünschte Nebenprodukte entstanden sind.

In weiterer Ausbildung der hier offenbarten erfindungsgemäßen Lehre können die folgenden 3 verschiedenen Arten von Katalyse, die im Stand der Technik bekannt sind, verbessert werden, indem der erfindungsgemäße Schritt des Phasentransfers als Teil des

- 37 -

katalytischen Prozesses verwendet wird. Die 3 Arten sind die folgenden:

1. homogene Katalyse,
- 5      2. heterogene Katalyse, und
3. Mischphasen-Katalyse.

Zur homogenen Katalyse:

- 10     Homogene Katalyse beschreibt eine katalytische Reaktion in der der Katalysator, in diesem Falle die Kolloide beziehungsweise Nanopartikel in der Reaktionslösung dispergiert sind. Dies hat den Vorteil, dass die gesamte Nanopartikel-Oberfläche für das Ausgangsmaterial der Reaktion in der Lösung zur Verfügung steht.
- 15     Die Reaktion kann dann auf oder in der Nähe der Partikeloberfläche stattfinden. Die Reaktionsprodukte sind deshalb in der selben Lösung enthalten wie die Nanopartikel. Dies ist ein Nachteil der homogenen Katalyse nach dem Stand der Technik, weil Nanopartikel nicht auf einfache Weise unter
- 20     Verwendung von bekannten Trennungstechniken, wie etwa Filtration, aus der Lösung entfernt werden können. Hier setzt die vorliegende Erfindung in zwei Alternativen an:

- a) die in einem organischen Lösungsmittel vorliegenden Nanopartikel können als homogene Katalysatoren in den organischen Lösungsmitteln verwendet werden. Nachdem die Reaktion stattgefunden hat, können dann die Nanopartikel aus der Lösung unter Verwendung des erfindungsgemäßen Phasentransfers entfernt werden.
- 30     b) in organischem Lösungsmittel vorliegende Nanopartikel können zunächst unter Verwendung des erfindungsgemäßen Phasentransferverfahrens in Wasser mit oder ohne einem gewissen Alkoholgehalt transferiert werden. Danach können die Nanopartikel zur homogenen Katalyse in einem solchen wasserlöslichen Lösungsmittel verwendet werden. Die in die

wässrige Lösung transferierten Partikel haben auch verbesserte Eigenschaften gegenüber den in Wasser hergestellten Partikeln, beispielsweise benötigen sie in der Lösung keinen Ko-Katalysator.

5

Zur heterogenen Katalyse:

Wie oben beschrieben liegt der Hauptnachteil der homogenen Katalyse in der Tatsache, dass die Trennung des Katalysators (um das Produkt zu recyceln oder zu reinigen) aus der Reaktionsmischung schwierig ist. Wenn jedoch der Katalysator auf einem größeren Objekt fest sitzt, mit einer Dimension größer als 100 Nanometern, dann ist die Trennung wesentlich einfacher. Im Stand der Technik bekannte Träger enthalten Korngrößen im Bereich von Mikrometern. Die vorliegende Erfindung kann die heterogene Katalyse auf folgende Weise verbessern:

In organischen Lösungsmitteln synthetisierte Nanopartikel können in Wasser transferiert werden unter Verwendung des erfindungsgemäßen Phasentransferverfahrens. Die Zugabe einer Trägerverbindung, die so gewählt ist, dass sie eine Affinität für die phasentransferierten Nanopartikel besitzt, zu den in der Lösung befindlichen Nanopartikeln bewirkt, dass die Partikel an die Trägerverbindung anbinden. Die Trägerverbindung kann dann gewaschen und/oder zur Verwendung bei der katalytischen Reaktion auf normale Weise präpariert werden, wie dies im Stand der Technik bekannt ist. Nach erfolgter katalytischer Reaktion können dann die an den Trägern haftenden Nanopartikel unter Verwendung von bekannten Techniken zum Recyceln oder der Trennung aus der Reaktionsmischung wiedergewonnen werden.

Zur Mischphasen-Katalyse:

Alternativ dazu kann die katalytische Reaktion auch stattfinden, wenn verschiedene Phasen zusammengemischt werden, wobei eine von denen die Nanopartikel als Katalysator enthalten kann. Dabei

- 39 -

bedeutet ,Phase' 1 oder mehrere von: Festkörper, Gas oder hydrophiler oder hydrophober Flüssigkeiten. Wenn daher 2 dieser Phasen gemischt werden, so trennen sie sich mit der Zeit. Nanopartikel können dann wie oben beschrieben als Katalysator 5 verwendet werden, wobei das erfindungsgemäße Phasentransferverfahren auf 3 verschiedene Arten verwendet werden kann:

1. bei der Abtrennung des Katalysators nach der Reaktion,  
10 beispielsweise in einer Mischung aus hydrophober und hydrophiler Flüssigkeit, oder
2. der Phasentransfer kann dazu verwendet werden, einen Festkörperkatalysator auszubilden der dann beispielsweise  
15 in einer Festkörper/Gasmischung verwendet wird, oder
3. um wasserlösliche Nanopartikel zu bilden, die dann am Übergang zu einer anderen Phase reagieren können,  
beispielsweise am Übergang zwischen hydrophiler Flüssigkeit  
20 und Festkörper oder am Übergang zwischen hydrophober und hydrophiler Flüssigkeit in einer entsprechenden Mischung.

Auch Mischformen aller 3 Phasen Festkörper, Flüssigkeit und Gas sind auf entsprechende Weise möglich.

25 Obwohl die vorliegende Erfindung anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels vorstehend beschrieben wurde, ist sie darauf nicht beschränkt, sondern auf vielfältige Weise modifizierbar. Insbesondere die hierin gemachten quantitativen  
30 Angaben sind nur beispielhaft gedacht und sollen den Schutzmfang nicht beschränken.

Beispielsweise kann beim erfindungsgemäßen  
35 Phasentransferverfahren die MM -Komponente anstatt in wässriger (mit oder ohne Alkoholanteil) befindlich auch isoliert und nicht in Lösung befindlich zugegeben werden. Die Zugabe kann entweder

- 40 -

in die Ausgangslösung direkt - etwa als dritte Phase in Pulver- oder Breiform - oder nach Zugabe eines vorbestimmbaren Quantum an Ziellösung erfolgen.

- 41 -

Phasentransfer von Nanopartikeln

PATENTANSPRÜCHE

- 5    1. Verwendung eines Stoffes zum Transferieren von anorganischen Kolloiden, insbesondere von Nanopartikeln, aus einer organischen Ausgangslösung in eine Ziellösung, wobei die Ziellösung entweder eine anorganische, insbesondere wässrige Lösung oder eine anorganische Lösung ist, die wasserlösliche Verbindungen,
- 10   insbesondere Alkohole in einer Konzentration zwischen 0% und 100% enthält, wobei der Stoff enthält:
  - a.) mindestens einen Bestandteil Y (12), der chemisch derart wirkt, dass er an die Oberfläche der Kolloide, anbinden kann,
  - b.) mindestens einen Bestandteil X (16), der chemisch derart
- 15   wirkt, dass er die Oberflächeneigenschaften der Kolloide chemisch so verändert, dass ein Phasentransfer der Kolloide aus der organischen Lösung in die anorganische Lösung bewirkt wird, und
- c.) mindestens einen Spacerbestandteil Z (14), der geeignet
- 20   ist, dass wenigstens der Bestandteil Y (12) und der Bestandteil X (16) daran anbinden können, und der eine molekulare Ausdehnung besitzt, die ausreichend groß ist, damit die Bestandteile Y (12) X (16) ihre chemischen Wirkungen aufgrund ihrer jeweiligen chemischen Affinitäten entfalten können,
- 25   dadurch gekennzeichnet, dass der Stoff **funktionalisiert für die spätere Verwendung der Kolloide ausgewählt ist.**
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der Bestandteil Y (12) des Stoffes so ausgewählt ist, dass er eine reversible Bindung an das Kolloid aufweist.
- 30   3. Verwendung von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Stoff gemäß Anspruch 2, wobei Pyridin ( $C_5H_5N$ ) die Bestandteile Y (12) und Z (14) gleichzeitig darstellt.

- 42 -

4. Verwendung eines Thiols als Koppelbestandteil Y (12) und einer Carbonsäure als Bestandteil X (16) in einem Stoff gemäß Anspruch 1.

5 5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der Bestandteil Y (12) des Stoffes so ausgewählt ist, dass er eine irreversible, insbesondere kovalente Bindung an das Kolloid bewirkt.

10 6. Verwendung nach dem vorstehenden Anspruch, wobei als Stoff Merkaptoundekan-Säure (MUA) gewählt ist.

7. Verfahren zum Transferieren von Kolloiden, insbesondere von Nanopartikeln aus einer organischen Ausgangslösung in eine Ziellösung, wobei die Ziellösung entweder eine anorganische, 15 insbesondere wässrige Lösung oder eine Lösung ist, die wasserlösliche Verbindungen, insbesondere Alkohole in einer Konzentration zwischen 0% und 100% enthält, gekennzeichnet durch die Schritte:  
a.) Zufügen eines Stoffes nach einem der vorstehenden Ansprüche zu der organischen Ausgangslösung in ausreichender Menge,  
20 b.) Übergehen-Lassen der Nanopartikel von der organischen Phase in die anorganische Phase,  
c.) Trennen der anorganischen Phase von der organischen Phase.

25 8. Verfahren nach dem vorstehenden Anspruch, wobei ein Stoff nach Anspruch 1 gelöst in wässriger Lösung oder in einer wasserlöslichen Verbindungen, insbesondere Alkohole in einer Konzentration zwischen 0% und 100%, enthaltenden Lösung **in vorgegebener Konzentration** darin zugefügt wird.

30 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 7 oder 8, wobei eine Menge eines Stoffes nach Anspruch 1 zugeführt wird, die groß genug ist, um eine Monoschicht um einen jeweiligen, in der Lösung vorkommenden Nanopartikel zu bilden.

- 43 -

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 7 bis 9,  
wobei

das Verhältnis der Anzahl der Oberflächenatome eines  
Nanopartikels zur Anzahl der daran anbindenden MM bevorzugt in  
5 einem Bereich zwischen 0,1 und 10, weiter bevorzugt um 1 herum  
liegt.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 7 bis 10,  
wobei metallische Kolloide, insbesondere Edelmetallnanopartikel  
10 transferiert werden.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 7 bis 10,  
wobei legierte (alloys) Kolloide, insbesondere Nanopartikel  
transferiert werden.

15 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 7 bis 10,  
wobei wenigsten eines von Gold, Silber, Iridium, Platin,  
Palladium, Nickel, Eisen, Rhodium, Ruthenium oder Metalloxide,  
insbesondere Eisenoxid,- Zinkoxid, Titandioxid, Zinnoxid,  
20 transferiert werden.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 7 bis 10,  
wobei Halbleiter-Nanopartikel transferiert werden.

25 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 7 bis 10,  
wobei anorganische Nanopartikel transferiert werden, die  
Elemente aus den Seltenen Erden, insbesondere solche davon, die  
Phosphor enthalten.

30 16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 7 bis 15,  
weiter enthaltend den Schritt:  
Trennen der Kolloide, insbesondere Nanopartikel von dem  
Lösungsmittel der Ziellösung zum Erhalt von Pulver oder  
Breisubstanz aus Partikeln, insbesondere Nanopartikeln.

- 44 -

17. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 13 zur Gewinnung von langzeitstabilen Farbstoffen.
18. Ziellösung, gewonnen durch das Verfahren nach einem der 5 vorstehenden Ansprüche 10 bis 15.
19. Pulver oder Breisubstanz, gewonnen durch das Verfahren gemäss Anspruch 16.
- 10 20. Verwendung einer Ziellösung nach Anspruch 18 oder eines Pulvers oder einer Breisubstanz nach dem vorstehenden Anspruch zum selektiven Beschichten von Oberflächen makroskopischer Körper, oder als Farbe, insbesondere als Druckfarbe, oder Lack, oder zum Anhängen an biologisch abgeleitete Moleküle, 15 insbesondere als Biomarker.
21. Verwendung einer Ziellösung nach Anspruch 18 oder eines Pulvers oder einer Breisubstanz nach Anspruch 19 zur Herstellung von auf einen Trägerkörper aufgebrachten Strukturen mit 20 vorbestimmten magnetischen Eigenschaften.
22. Verwendung einer Ziellösung nach Anspruch 18 oder eines Pulvers oder einer Breisubstanz nach Anspruch 19 zur Herstellung von auf einen Trägerkörper aufgebrachten Strukturen mit 25 vorbestimmten elektrischen Eigenschaften.
23. Verwendung einer Ziellösung nach Anspruch 18 oder eines Pulvers oder einer Breisubstanz nach Anspruch 19 in der Sol/Gel-Verarbeitung.
- 30 24. Verwendung einer Ziellösung nach Anspruch 18, um Trägerpartikel mit wenigstens einer Schicht aus Kolloiden, insbesondere Nanopartikeln zu beschichten, wobei eine dafür hinreichende Affinität zwischen Trägerpartikel und Kolloid oder 35 Nanopartikeln besteht, gekennzeichnet durch den Schritt:  
**Verteilen einer vorgegebenen Menge an Trägerpartikeln in einer**

- 45 -

vorgegebenen Menge an Ziellösung mit vorbestimmter Konzentration an Nanopartikeln.

25. Verwendung nach dem vorstehenden Anspruch, gekennzeichnet

5 durch den weiteren Schritt:

Entfernen von reversibel gebundenen Resten des Stoffes nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 3 durch Waschen mit geeignetem Lösungsmittel.

10 26. Verwendung nach Anspruch 24, wobei die Reste der reversibel gebundenen Stoffe nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 3 mit außenstromlosen Metallabscheidverfahren von den Nanopartikeln entfernt werden.

15 27. Trägerpartikel, enthaltend eine ein- oder mehrfache Beschichtung aus Kolloiden, insbesondere Nanopartikeln, gewonnen durch Verwendung der Ziellösung nach Anspruch 24, 25 oder 26.

20 28. Trägerpartikellösung, enthaltend Trägerpartikel nach dem vorstehenden Anspruch.

25 29. Verwendung einer Ziellösung nach Anspruch 18 oder eines Pulvers oder einer Breisubstanz nach Anspruch 19 für Direktschreibtechnologien, oder zum Spritzen durch enge Durchlassöffnungen.

30 30. Farbe, enthaltend Nanopartikel in einer Ziellösung nach Anspruch 18 mit hoher Konzentration von Nanopartikeln.

30 31. Verwendung eines Grundfarbensets von Ziellösungen nach Anspruch 18 oder von Trägerpartikeln nach Anspruch 27 zur Herstellung von Mischfarben, wobei Goldnanopartikel zur Herstellung der Grundfarbe Rot, Silbernanopartikel zur Herstellung der Grundfarbe Gelb und Iridiumnanopartikel zur Herstellung der Grundfarbe Blau verwendet werden.

32. Verfahren zur Durchführung einer homogenen Katalyse einer vorbestimmten chemischen Reaktion in organischer Reaktionsmischung, gekennzeichnet durch die Schritte:

- 5 Bereitstellen einer Reaktionsmischung,  
Zufügen einer vorbestimmten Menge an Kolloiden oder Nanopartikeln in die Reaktionsmischung, wobei die Kolloide oder Nanopartikel als Katalysator wirken,  
Zufügen eines Stoffes gemäss Anspruch 1,
- 10 Abtrennen des Katalysatorstoffs aus der Mischung nach der Reaktion.

33. Verfahren zur Durchführung einer homogenen Katalyse einer vorbestimmten chemischen Reaktion in einer wässrigen Lösung,

- 15 gekennzeichnet durch die Schritte:  
Bereitstellen einer Ziellösung gemäss Anspruch 18,  
Mischen der Ziellösung mit einem wasserlöslichen Lösungsmittel,  
Durchführen der chemischen Reaktion in der sich ergebenden Mischung.

- 20
34. Verfahren zur Durchführung einer heterogenen Katalyse einer vorbestimmten chemischen Reaktion, enthaltend die Schritte,  
Bereitstellen einer Ziellösung gemäss Anspruch 18,  
Zugeben eines Katalysator-Trägerstoffes, insbesondere Ceolit  
oder Kohle, mit einer Affinität zu den Nanopartikeln der Ziellösung,  
Abtrennen des Katalysator-Trägerstoffes mit den daran anbindenden Kolloiden oder Nanopartikeln nach erfolgter Reaktion.

- 30
35. Verfahren nach dem vorstehenden Anspruch, weiter enthaltend den/ die Schritt(e)  
Waschen und /oder Präparieren des Katalysator-Trägerstoffes vor Beginn der katalytischen Reaktion.

- 47 -

36. Verfahren zur Durchführung einer Mischphasenkatalyse einer vorbestimmten chemischen Reaktion in einer Mischung aus einer oder mehreren Phasen, wobei eine Phase eines oder mehrere aus: Festkörper,

- 5 Gas,
- hydrophile Flüssigkeit oder
- hydropophile Flüssigkeit
- ist,
- gekennzeichnet durch die Schritte:
- 10 Mischen von wenigstens zwei Phasen zu einer Reaktionsmischung, Abtrennen des Katalysators aus der Reaktionsmischung nach erfolgter Reaktion unter Verwendung des Phasentransferverfahrens gemäss Anspruch 7.
- 15 37. Verfahren zur Durchführung einer Mischphasenkatalyse einer vorbestimmten chemischen Reaktion in einer Mischung aus einer oder mehreren Phasen, wobei eine Phase eines oder mehrere aus: Festkörper,
- Gas,
- 20 hydrophile Flüssigkeit oder
- hydropophile Flüssigkeit
- ist,
- gekennzeichnet durch die Schritte:
- Bereitstellen eines Festkörperkatalysators unter Verwendung des
- 25 Phasentransferverfahrens gemäss Anspruch 7 oder 16, und Durchführen der katalytischen Reaktion mit dem Festkörperkatalysator.
- 30 38. Verfahren zur Durchführung einer Mischphasenkatalyse einer vorbestimmten chemischen Reaktion in einer Mischung aus einer oder mehreren Phasen, wobei eine Phase eines oder mehrere aus: Festkörper,
- Gas,
- hydrophile Flüssigkeit oder
- 35 hydropophile Flüssigkeit
- ist,

- 48 -

gekennzeichnet durch den Schritt:

Bereitstellen von wasser-löslichen Kolloiden oder Nanopartikeln,  
die an einem Phasenübergang reagieren können.

- 5    39. Transferverfahren für Kolloide oder Nanopartikel aus  
anorganischer, insbesondere wässriger Lösung oder  
wassermischbaren, organischen Lösungen zurück in organische  
Lösung, enthaltend die Schritte:  
Entfernen eines Anteils anorganischen Lösungsmittels zur
- 10    Gewinnung der Kolloide oder Nanopartikel mit reduziertem Gehalt  
von anorganischem Lösungsmittel,  
Zugeben von organischem Lösungsmittel zu den Kolloiden oder  
Nanopartikeln.
- 15    40. Transferverfahren für Kolloide oder Nanopartikel aus  
anorganischer, insbesondere wässriger Lösung oder  
wassermischbaren, organischen Lösungen zurück in organische  
Lösung, enthaltend einen der folgenden Schritte:  
Zugeben von organischem Lösungsmittel zu den Kolloiden oder
- 20    Nanopartikeln, enthaltend ein weiteres Phasentransferreagenz,  
insbesondere von Alkylammoniumsalzen oder  
Didodecyldimethylammoniumbromid, oder  
Entfernen der Kolloide oder Nanopartikel aus der anorganischen  
Lösung durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel.

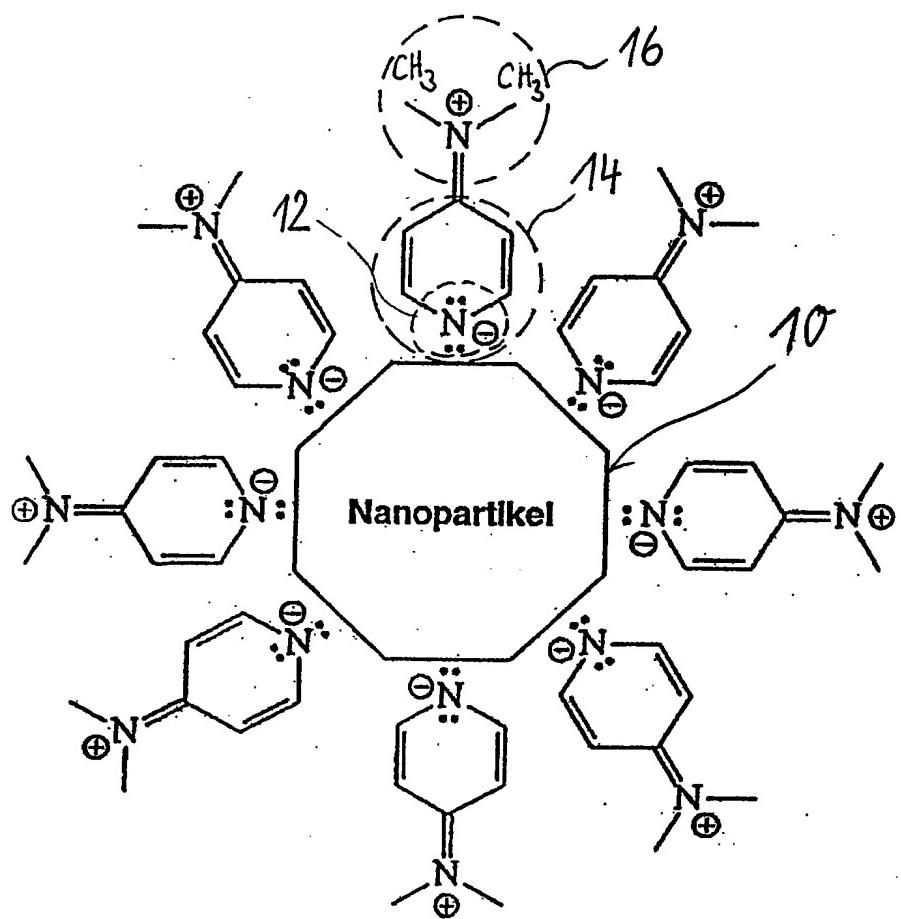


FIG. 1

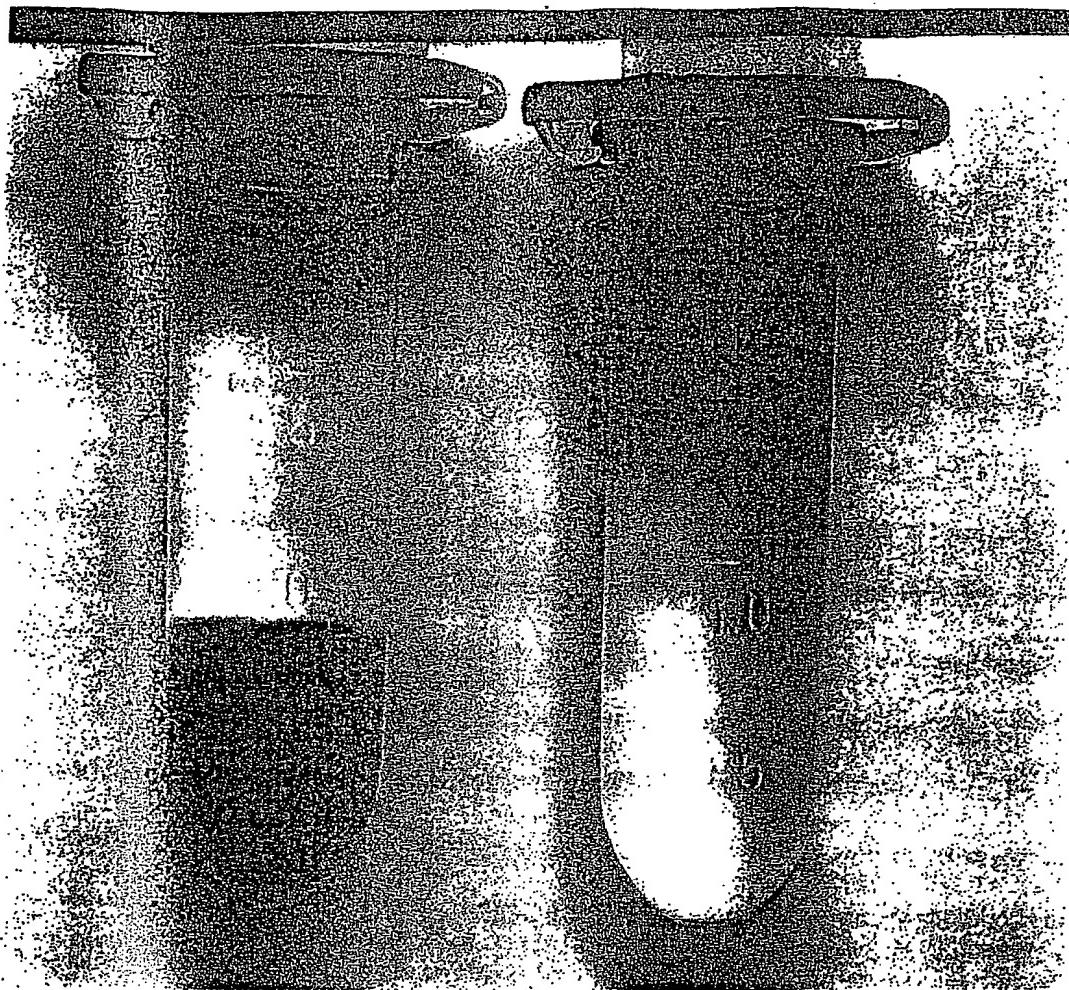


FIG. 2

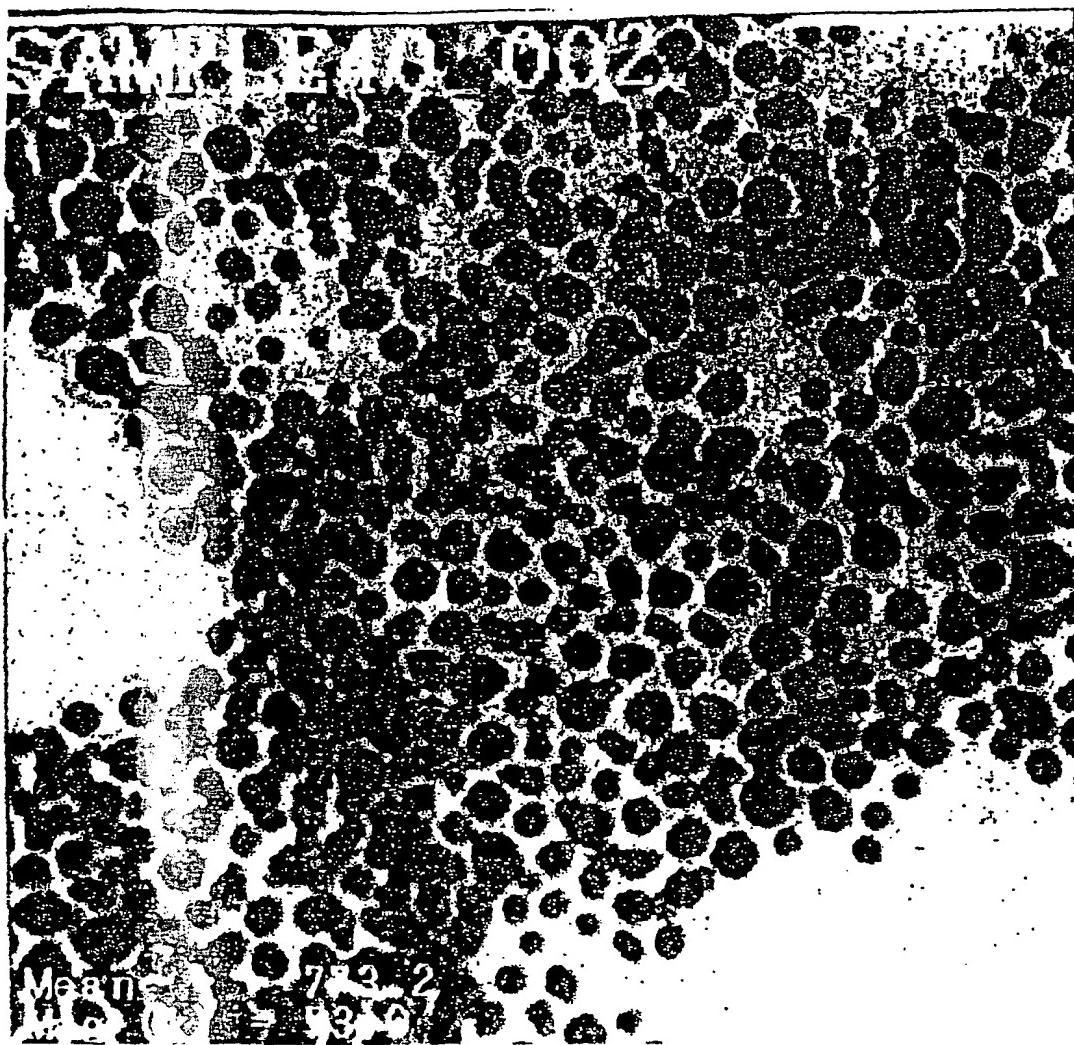


FIG. 3



FIG. 4

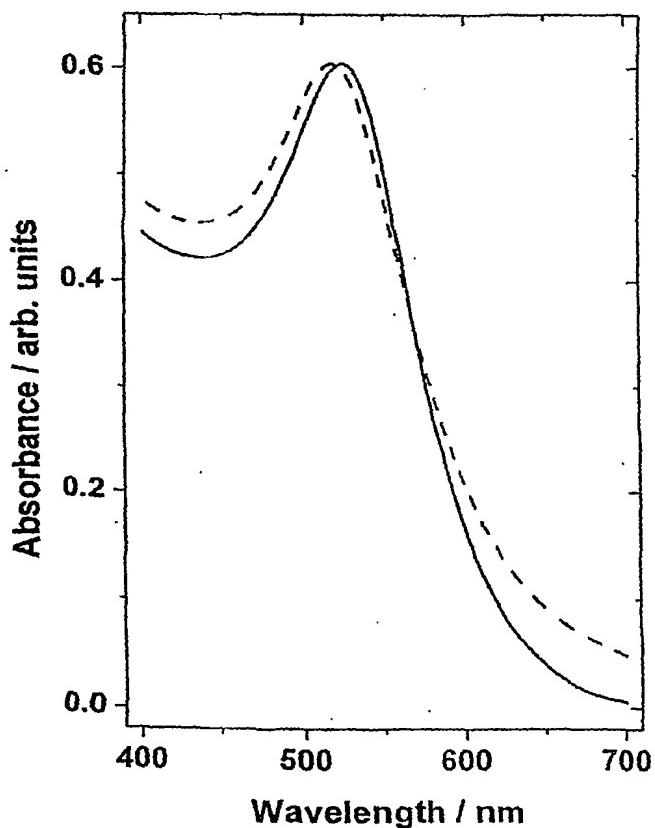


FIG. 5

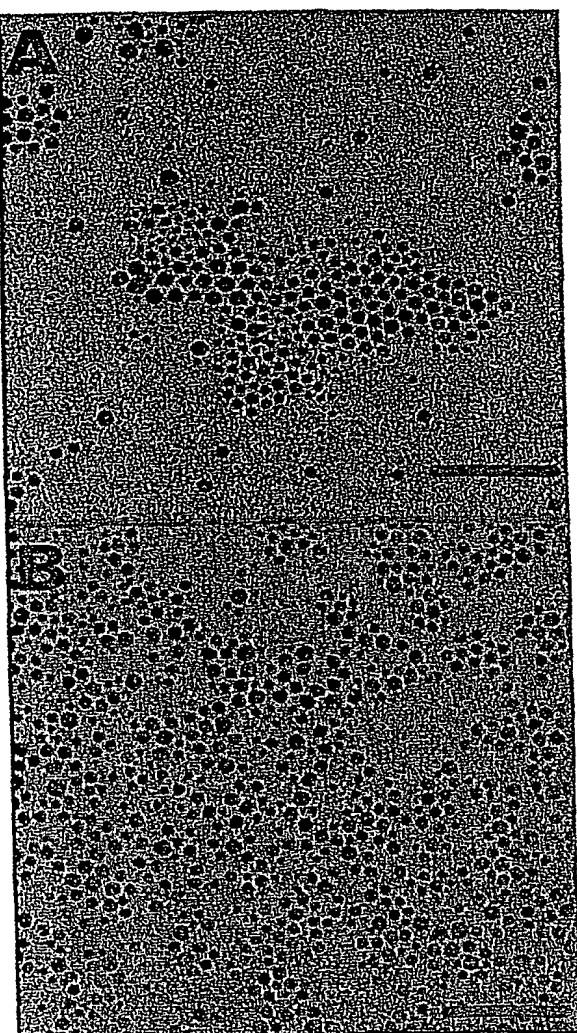


FIG. 6

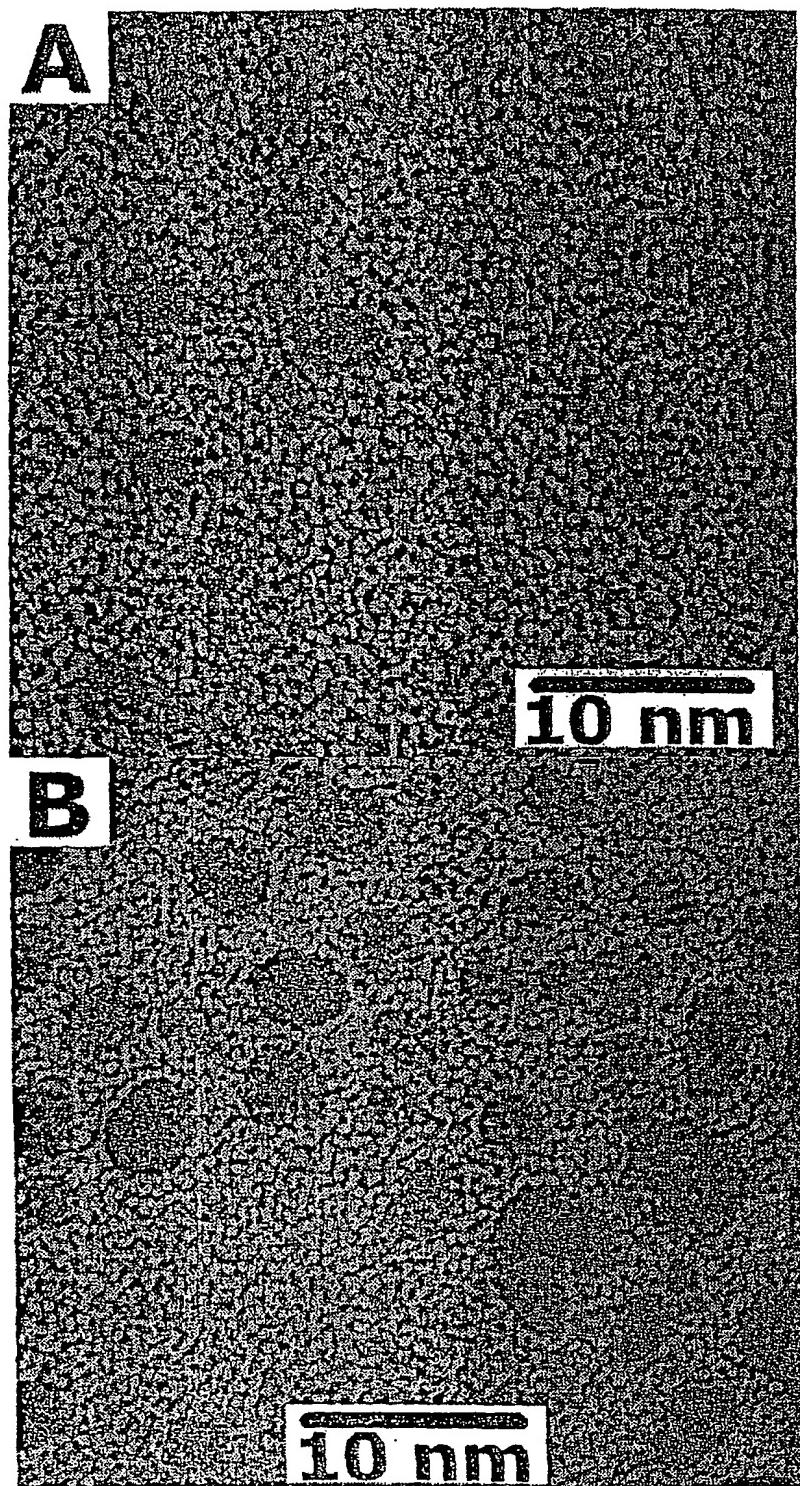


FIG.7

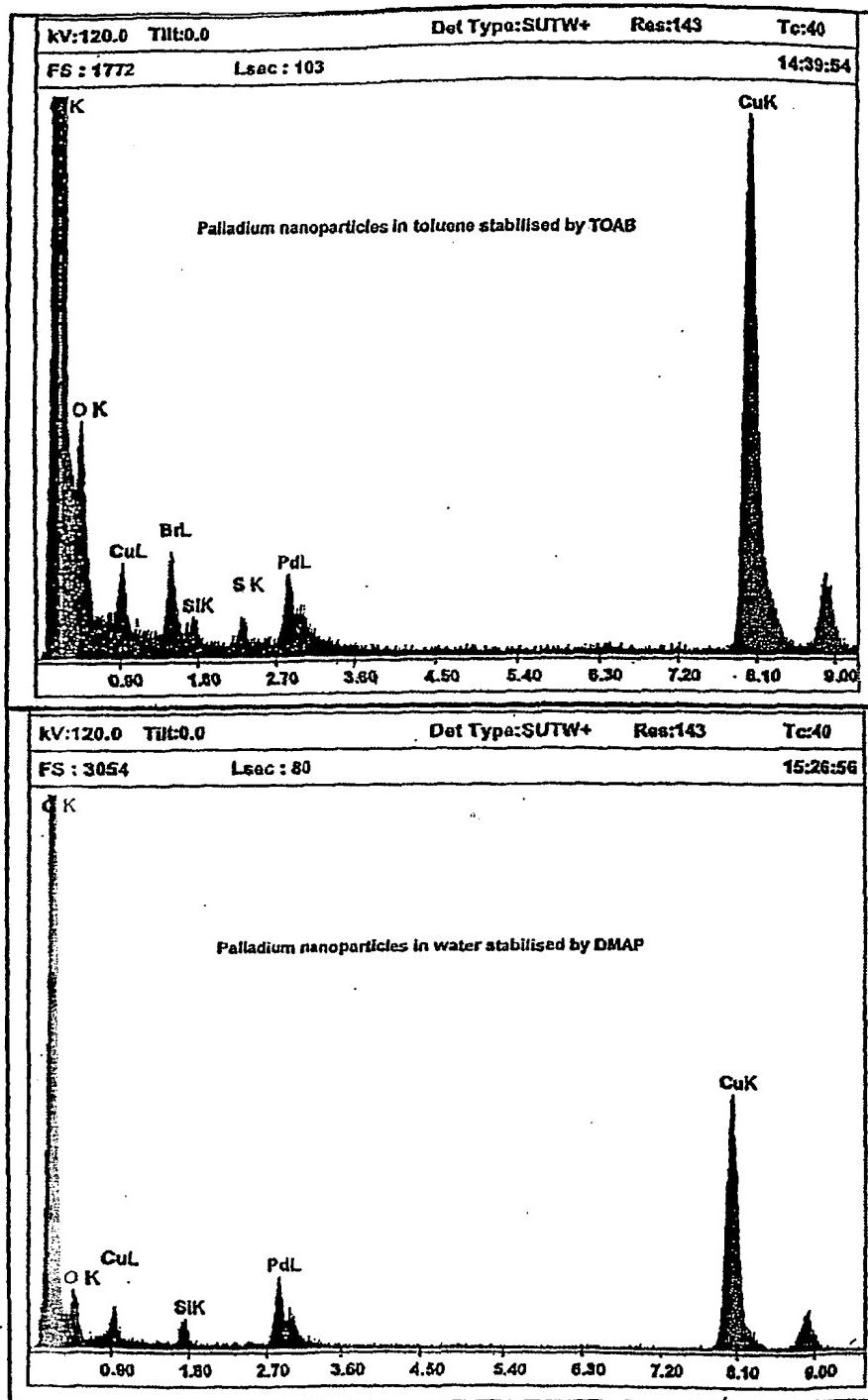
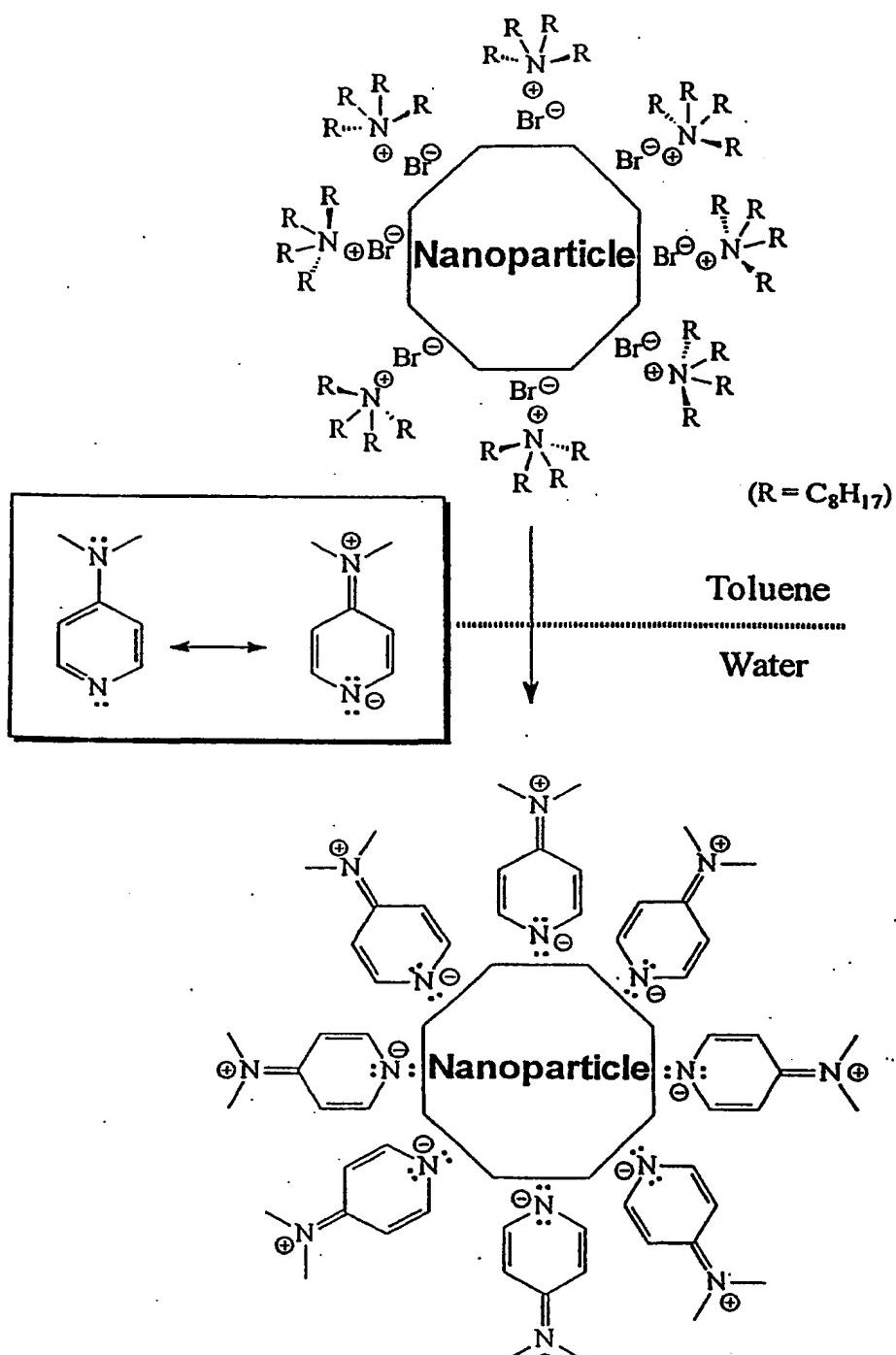
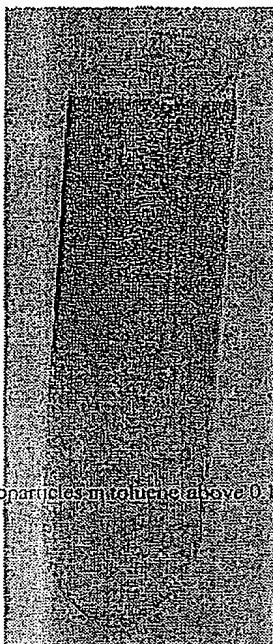


FIG. 8

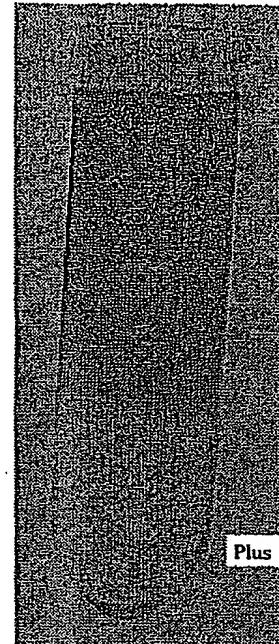


Scheme 1

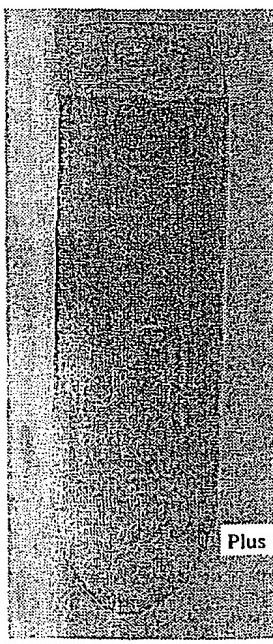
FIG. 9



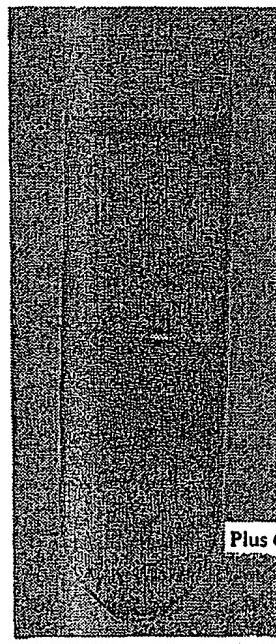
Gold nanoparticles in toluene above 0.1 M DMAP



Plus 1 minute



Plus 10 minutes



Plus 60 minutes

FIG. 10